

Die elektronische Struktur von MoO_2 :
Vergleich von
Photoemissionsspektroskopie,
makroskopischen Messungen und
Bandstrukturechnungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

Vorgelegt von Judith Moosburger-Will

Januar 2005

Erster Gutachter: Prof. Dr. S. Horn
Zweiter Gutachter: Priv.-Doz. Dr. V. Eyert

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Photoelektronenspektroskopie	3
2.1	Grundlagen	3
2.2	Oberflächenempfindlichkeit	4
2.3	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)	5
2.3.1	Bandstrukturbestimmung mittels ARUPS	5
2.3.2	Messung in normaler Emission	7
2.3.3	ARUPS an zweidimensionale Materialien	7
2.4	Fermifläche eines Metalls	8
2.4.1	Definition der Fermifläche	8
2.4.2	Messung von Fermiflächen mittels ARUPS	8
2.5	Intensitäten der PES-Peaks	9
2.5.1	Resonante Photoemission	9
2.5.2	Endzustandseffekte	10
2.5.3	Matrixelementeffekte	11
3	Rastertunnelmikroskopie	13
3.1	Der Tunnel-Effekt	13
3.1.1	Tunneln durch rechteckige Potentialbarriere	14
3.1.2	Der Bardeen-Ansatz	17
3.2	Das Rastertunnelmikroskop	19
3.2.1	Aufbau	19
3.2.2	Betriebsmodi	20
3.2.3	Bildinterpretation	20
4	Beugung niederenergetischer Elektronen	23
4.1	Low Energy Electron Diffraction (LEED)	23
4.2	Very Low Energy Electron Diffraction (VLEED)	25
5	Experimentelle Ausstattung	27
5.1	Die STM/ARUPS-Anlage der Universität Augsburg	27
5.2	Die Beamline SGM3 am Synchrotron ASTRID in Aarhus	28

6	Das System MoO ₂	31
6.1	Stand der Forschung	31
6.2	Kristallstruktur	31
6.3	Elektronische Struktur	34
6.4	Oberflächenstrukturen	40
6.4.1	Die MoO ₂ (100)-Oberfläche	40
6.4.2	Die MoO ₂ (10-1)-Oberfläche	41
7	Präparation und Charakterisierung der MoO ₂ -Einkristalloberflächen	43
7.1	Herstellung und Charakterisierung der Einkristalle	43
7.2	<i>In situ</i> - Präparation von atomar sauberen Oberflächen	43
8	Volumenartiges Verhalten	47
8.1	Streuung niederenergetischer Elektronen	47
8.1.1	LEED an der MoO ₂ (100)-Oberfläche	47
8.1.2	LEED an der MoO ₂ (10-1)-Oberfläche	48
8.2	Rastertunnelmikroskopie	49
8.2.1	STM an der MoO ₂ (100)-Oberfläche	50
8.3	VLEED an der MoO ₂ (100)-Oberfläche	58
8.4	Photoemissionsspektroskopie im Bereich ultravioletter Strahlung .	61
8.5	Winkelabhängige Photoemission	64
8.5.1	ARUPS an der (100)-Oberfläche	64
8.5.2	ARUPS an der MoO ₂ (10-1)-Oberfläche	67
8.6	Bestimmung des Fermikörpers mittels ARUPS	68
8.6.1	Auswertung der Messdaten	68
8.6.2	Fermiflächenscans in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} an der MoO ₂ (100)-Oberfläche	70
8.6.3	Winkel-Energie-Messung an der MoO ₂ (100)-Oberfläche . .	85
8.6.4	Fermiflächenscans in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} an der MoO ₂ (10-1)-Oberfläche	92
8.6.5	Zusammenfassung der Messergebnisse und Vergleich mit der Theorie	100
8.7	UPS in normaler Emission	118
8.7.1	Messungen in normaler Emission an der MoO ₂ (100)-Oberfläche	118
8.8	Diskussion	134
9	Abweichungen vom volumenartigen Verhalten	137
9.1	Langes Heizen der MoO ₂ (100)-Oberfläche - Die (4×1) -Rekonstruktion	137
9.1.1	LEED	137
9.1.2	STM	139
9.2	Heizen der MoO ₂ (100) (4×1) -Oberfläche unter Sauerstoff	145

9.3	Kurzes Sputtern der (4×1) -Rekonstruktion - Rückkehr zur unre-	
	konstruierten Oberfläche	146
9.3.1	LEED	146
9.3.2	STM	147
9.4	Langes Sputtern - Die (2×1) -Rekonstruktion	149
9.4.1	LEED	149
9.5	Übergang zwischen den verschiedenen Rekonstruktionen	150
9.6	Elektronische Eigenschaften der rekonstruierten $\text{MoO}_2(100)$ -	
	Oberflächen	151
9.6.1	UPS	151
9.6.2	VLEED	153
9.7	Diskussion	155
10	Zusammenfassung und Ausblick	157
A	Anhang	159
A.1	Orientierung der Mo $4d$ -Orbitale	159

1 Einleitung

Die Materialklasse der Übergangsmetalloxide ist seit langem ein zentrales Forschungsgebiet der Festkörperphysik. Die Kopplung von elektronischen Freiheitsgraden, magnetischen Freiheitsgraden und Gitterfreiheitsgraden führt in diesen Verbindungen zu einer breit gefächerten Palette von physikalischen und chemischen Eigenschaften. Starkes Interesse besteht zum einen seitens der Grundlagenforschung. Auf Grund des Zusammenspiels unterschiedlicher Freiheitsgrade sind die Übergangsmetalloxide hervorragend geeignet zur Untersuchung von kooperativen Phänomenen in Vielteilchensystemen. Zum anderen ist wegen der großen Vielfalt an Materialeigenschaften ihr Potential für technische Anwendungen enorm.

Zu der Klasse gehören beispielsweise die aus Kupferoxidschichten aufgebauten Hochtemperatursupraleiter oder niederdimensionale Kristallstrukturen, welche zur Bildung von Spin- und Ladungsdichtewellen neigen. Starke Beachtung erfahren auch die Oxide des Typs $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$, die einen „kolossalen Magnetwiderstand“ aufweisen. Ihre technische Bedeutung für magnetoresistive Systeme ist enorm. Ein weiteres prominentes Beispiel für die physikalische Vielfalt der Übergangsmetalloxide liefert die bei einigen Vanadiumoxiden wie V_2O_3 und VO_2 beobachtete sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit bei Variation der äußeren Parameter wie Temperatur oder Druck. Der Mechanismus dieses Metall-Isolator-Übergangs ist bis heute nicht vollständig verstanden; je nach Material werden unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Die beschriebene Änderung der Leitfähigkeit bietet viele Möglichkeiten für technische Anwendungen, wie z.B. temperaturabhängige optische Schalter oder thermochrome Glasbeschichtungen.

Die stark unterschiedlichen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide sind durch die Wechselwirkung der d -Elektronen bestimmt. Von Fall zu Fall überwiegt itinerantes oder lokalisiertes Verhalten dieser Elektronen. Dabei variiert die relative Bedeutung von Elektron-Elektron-, Elektron-Gitter-, Spin-Bahn- und magnetischer Austausch-Wechselwirkung.

Zur Erklärung des Metall-Isolator-Übergangs als Funktion der Temperatur im Vanadiumdioxid VO_2 existieren zwei unterschiedliche Modelle. Zum einen wird der Übergang einer starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung zugeschrieben und im Rahmen des Mott-Hubbard-Modells beschrieben. Zum anderen wird ein Peierls-artiger Mechanismus diskutiert, wobei der Metall-Isolator-Übergang

durch Elektron-Gitter-Wechselwirkungen getrieben wird.

Zur experimentellen Untersuchung der elektronischen Struktur von VO_2 in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs bietet sich die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARUPS) an, da mit dieser Methode eine direkte Vermessung der besetzten Bänder in einem großen Temperaturbereich möglich ist. Bisherige ARUPS-Experimente an VO_2 -Einkristallen offenbarten jedoch Schwierigkeiten. Es fanden sich nur sehr breite Photoemissionspeaks, welche kaum Dispersion in Abhängigkeit von der Photonenenergie oder vom Emissionswinkel aufgewiesen haben [Goering 1997b] [Schramme 2000]. Eine Bestimmung der Bandstruktur oder der Fermifläche von VO_2 mittels ARUPS war daher nicht möglich.

Die Probleme bei der Vermessung der elektronischen Eigenschaften von VO_2 mittels ARUPS leiten die Aufmerksamkeit auf ein verwandtes System. Das Übergangsmetalloxid MoO_2 ist isostrukturell zur Tieftemperaturphase von VO_2 , es weist keinen Metall-Isolator-Übergang auf und ist bei allen Temperaturen metallisch. Die $4d$ -Elektronen von MoO_2 sind schwächer lokalisiert als die $3d$ -Elektronen von VO_2 und die effektive Masse liegt nahe der Masse freier Elektronen [Klimm 1997]. Beides deutet auf einen geringen Einfluss von Elektron-Elektron-Korrelationen hin. Bandstrukturechnungen für MoO_2 liefern eine relativ große *bonding-antibonding*-Aufspaltung des $d_{||}$ -Bandes [Eyert 2000]. Da das besetzte $d_{||}$ -Band deutlich unterhalb der Fermienergie liegt, ist ein möglicher Einfluss von Korrelationen jedoch nicht in einer Erhöhung der effektiven Masse oder der Suszeptibilität messbar.

Die Messungen können als Test für die Photoemissionsspektroskopie an Übergangsmetalloxiden betrachtet werden. Für MoO_2 existieren umfangreiche Bandstrukturechnungen [Eyert 2000] [Horny 1997], zahlreiche Schnitte durch den Fermikörper und der Verlauf der Valenzbänder in viele Hochsymmetrierichtungen wurden berechnet. Der Fermikörper wurde des weiteren mit Hilfe von Magnetotransportmessungen untersucht [Klimm 1997] [Kündel 2004]. Es bietet sich damit die herausragende Möglichkeit eines Vergleichs der Ergebnisse aus Theorie, makroskopischen Messungen und ARUPS. Der Vergleich liefert Informationen über die Bestimmung von Volumeneigenschaften wie der Fermifläche oder der Bandstruktur durch die oberflächensensitive Photoemissionsspektroskopie.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die elektronischen Eigenschaften von MoO_2 mittels ARUPS untersucht. Es können verschiedene Schnitte durch den Fermikörper und die Banddispersion entlang ausgewählter Hochsymmetrierichtungen vermessen werden. Da es sich bei winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie um eine sehr oberflächensensitive Messmethode handelt, ist eine sorgfältige Oberflächenpräparation und -charakterisierung nötig. Die Einkristalloberfläche wird mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM) vermessen, der Einfluss unterschiedlicher Präparationsmethoden auf die Oberflächenordnung wird untersucht.

2 Photoelektronenspektroskopie

2.1 Grundlagen

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem photoelektrischen Effekt der, ursprünglich durch Hertz [Hertz 1887] entdeckt, später durch Einstein [Einstein 1905] mit Hilfe der Quanteneigenschaften des Lichts erklärt wurde. Demnach können Lichtquanten durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Atomhülle absorbiert werden. Die Energie eines einzelnen Lichtquants geht dabei vollständig auf ein Elektron über. Falls die Energie des Elektrons nach der Anregung über dem Vakuumniveau liegt, kann es den Festkörper verlassen. Für die kinetischen Energie E_{kin} des Elektrons gilt auf Grund der Energieerhaltung:

$$E_{kin} = h\nu - |E_B| - \phi \quad (2.1)$$

Hierbei ist ν die Frequenz des Lichts, ϕ die Austrittsarbeit des Festkörpers und E_B die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper. Die Energieverhältnisse des Photoemissionsprozesses sind in Abb. 2.1 dargestellt. Ein Photoemissionsspektrum stellt die Zahl der Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie pro Zeiteinheit $N(E_{kin})$ dar und gibt damit Auskunft über deren ursprüngliche Bindungsenergie. Mit $E_i = -|E_B|$ gilt für den Übergang eines Elektrons von einem Anfangszustand E_i in einen Endzustand E_f :

$$E_f = E_{kin} + \phi, \quad E_f = E_i + h\nu \quad (2.2)$$

Je nach der Wellenlänge λ des anregenden Lichts unterscheidet man zwischen XPS (*X-Ray Photoemission Spectroscopy*) und UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*). Bei XPS liegt die Wellenlänge im Röntgenbereich, die Photonenenergie beträgt $h\nu \gtrsim 500$ eV. Bei UPS wird ultraviolette Strahlung zur Anregung benutzt, die Energie liegt im Bereich $10 \text{ eV} \lesssim h\nu \lesssim 100 \text{ eV}$. XPS ermöglicht die Untersuchung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus und eignet sich daher zur Elementanalyse von Materialien. Die chemische Umgebung eines Atoms ändert außerdem in charakteristischer Weise die Bindungsenergie seiner Rumpfniveaus. Es findet sich ein *chemical shift*, der Informationen über den Oxidationszustand und die Bindungspartner des untersuchten Elements liefert. Mit Hilfe von UPS kann eine Bestimmung der Valenzbandstruktur durchgeführt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Photoemissionsspektroskopie findet sich in vielen Referenzwerken, wie zum Beispiel in [Cardona 1978] [Cardona 1979] [Hüfner 1995] [Damascelli 2003].

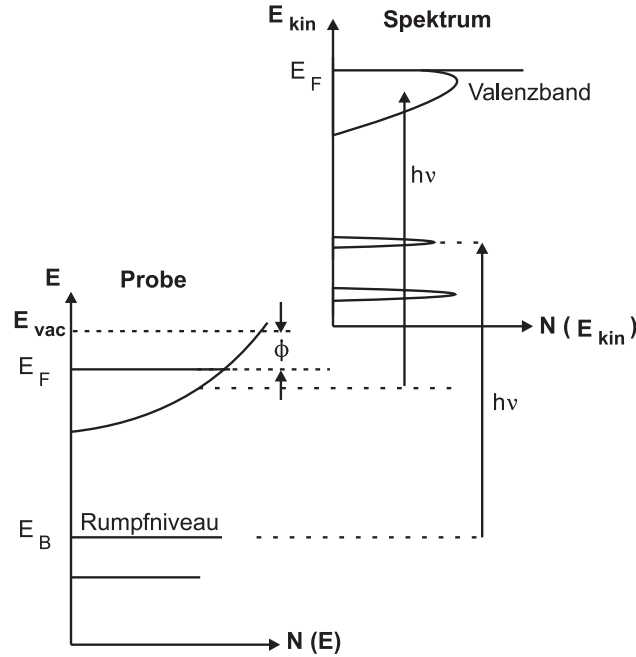


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse des Photoemissionsprozesses nach [Hüfner 1995].

2.2 Oberflächenempfindlichkeit

Photoelektronenspektroskopie ist eine äußerst oberflächenempfindliche Messmethode. Dies ist bedingt durch die geringe mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Kristall. Auf ihrem Weg zur Oberfläche ist auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuprozesse sehr groß. Eine inelastische Streuung ändert die Energie und den Impuls der Photoelektronen, sie verlieren damit die für PES wichtige Information über ihren Anfangszustand. Abb. 2.2 zeigt die universelle Kurve der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Im für UPS relevanten Energiebereich von 10 eV – 100 eV liegt die mittlere freie Weglänge, d.h. die Informationstiefe der Photoemission, zwischen 5 Å und 20 Å. Dies entspricht nur der Tiefe von einigen Atomlagen. Die untersuchten Kristalloberflächen müssen daher extrem sauber sein, Verunreinigungen und Adsorbate müssen auf ein Minimum reduziert werden. Dies erfordert eine sorgfältige Präparation und das Experimentieren im Ultrahochvakuum.

Die universelle Kurve beschreibt die mittlere freie Weglänge für entlang der Oberflächennormalen emittierte Elektronen. Werden die Elektronen in einem Winkel ϑ zur Oberflächennormalen emittiert, so nimmt die Austrittstiefe nochmals um den Faktor $\sin(90 - \vartheta)$ im Vergleich zur Messung in normaler Emission ab. Liegt bei Messung in normaler Emission die Informationstiefe bei 5 Å, so sinkt sie bei Detektion unter einem Winkel von 45° auf 3.5 Å.

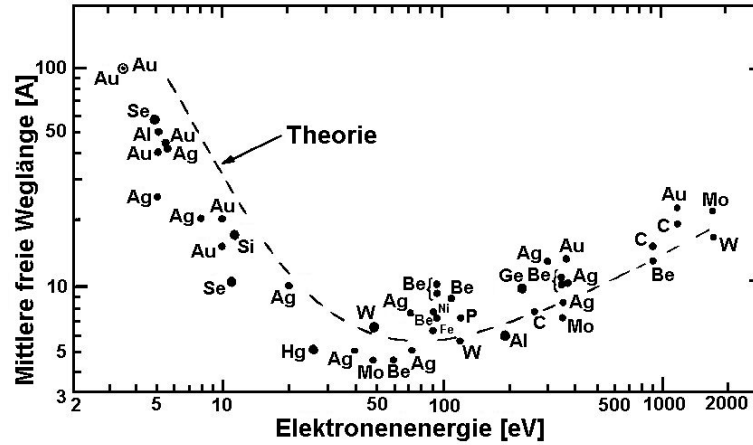


Abbildung 2.2: Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie nach [Zangwill 1988].

2.3 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)

Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie liefert detaillierte Informationen über die Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ eines kristallinen Festkörpers. Die winkelabhängige Detektion der Photoelektronen ermöglicht grundsätzlich sowohl die Bestimmung der Bindungsenergie E_B als auch des Impulses $\hbar\mathbf{k}$ im Kristall.

2.3.1 Bandstrukturbestimmung mittels ARUPS

Der Impuls eines Elektrons im Vakuum \mathbf{K} ist durch die Messung der Propagationsrichtung und der kinetischen Energie vollständig bestimmt. Der Betrag ist gegeben durch $K = \sqrt{2mE_{kin}}/\hbar$, die Komponenten parallel und senkrecht zur Probenoberfläche ($\mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{K}_x + \mathbf{K}_y$ und $\mathbf{K}_{\perp} = \mathbf{K}_z$) sind durch den polaren (ϑ) und azimutalen (φ) Emissionswinkel definiert, welche durch die experimentelle Geometrie festgelegt sind (siehe Abb. 2.3). Um die Banddispersion $E(\mathbf{k})$ im Kristall zu bestimmen muss eine Beziehung zwischen den Messgrößen im Vakuum, der kinetischen Energie E_{kin} sowie dem Impuls \mathbf{K} , und den gesuchten Größen im Kristall, der Bindungsenergie E_B und dem Impuls \mathbf{k} , hergestellt werden.

Gleichung (2.1) liefert die Bindungsenergie E_B des Elektrons im Kristall. Deutlich komplexer gestaltet sich die Bestimmung des Impulses \mathbf{k} . Der Photonenimpuls kann im verwendeten Energiebereich ($h\nu < 100$ eV) vernachlässigt werden, im reduzierten Zonenschema kann daher von einem vertikalen Übergang ($\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = 0$) ausgegangen werden. Der Übergang des Elektrons vom Kristall ins Vakuum erfordert den Durchgang durch die Probenoberfläche. In der x - y -Ebene wird dabei die Translationssymmetrie des Kristalls nicht gestört, die Impulskomponente parallel

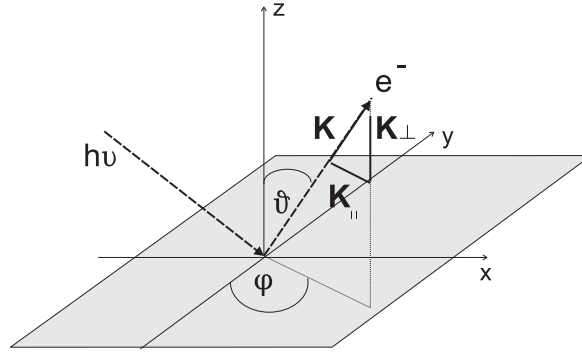


Abbildung 2.3: Geometrie eines ARUPS-Experiments

zur Probenoberfläche $\mathbf{k}_{||}$ bleibt erhalten:

$$K_{||} = k_{||} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_{kin}} \cdot \sin \vartheta \quad (2.3)$$

In z -Richtung dagegen findet eine plötzliche Änderung des Potentials statt, die Translationssymmetrie wird hier gebrochen. Auf Grund der Brechung der Translationsinvarianz ist k_{\perp} keine gute Quantenzahl mehr, die Impulserhaltung ist nicht mehr gegeben. Die Impulskomponente senkrecht zur Probenoberfläche \mathbf{k}_{\perp} ändert sich daher beim Übergang ins Vakuum in unbestimmter Weise. Daher ist eine Bestimmung von \mathbf{k}_{\perp} allein durch winkelabhängige Photoemission nicht möglich. \mathbf{k}_{\perp} ist jedoch implizit durch die Bedingung festgelegt, dass ein durch die Photonenenergie $E_{ph} = h\nu$ angeregter, direkter Übergang Anfangs- und Endzustand miteinander verbinden muss. Daher ist die Kenntnis der Elektronenendzustände $E_f(\mathbf{k})$ nötig, um mit Hilfe der ARUPS-Messungen eine Aussage über \mathbf{k}_{\perp} und damit die Banddispersion $E(\mathbf{k})$ machen zu können. Zur Bestimmung der Endzustände werden unter anderem die im Folgenden beschriebenen Methoden verwendet.

2.3.1.1 Beschreibung der Photoelektronen als freie Elektronen

Näherungsweise werden die Elektronenendzustände des Photoemissionsprozesses oft durch Zustände freier Elektronen mit effektiver Masse m^* beschrieben, ihr Verlauf ist dann parabelförmig¹. Es gilt:

$$E_f(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} - |E_0| = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}_{||}^2 + \mathbf{k}_{\perp}^2)}{2m^*} - |E_0| \quad (2.4)$$

$|E_0|$ ist das innere Potential der Probe. Das innere Potential kann (i) durch Vergleich von experimenteller und theoretischer Bandstruktur angepasst werden, (ii) auf den Nullpunkt des bei Bandstrukturechnungen häufig verwendeten

¹Im Weiteren werden die Endzustände freier Elektronen auch als Freie-Elektronen-Endzustände bezeichnet.

muffin-tin-Potentials gesetzt werden oder (iii) mit Hilfe der experimentell beobachteten Periodizität der Dispersion abgeschätzt werden. Letztere Methode bietet sich vor allem bei Messungen in normaler Emission an (siehe Kap. 2.3.2).

Mit $E_f = E_{kin} + \phi$ und $\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2 / 2m = E_{kin} \sin^2 \vartheta$ folgt für k_{\perp} :

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{kin} \cos^2 \vartheta + |E_0| + \phi)} \quad (2.5)$$

Streng genommen ist die Beschreibung der Endzustände als Zustände freier Elektronen jedoch nur bei Materialien möglich, deren Fermiflächen kugelförmig sind, deren Anfangszustände also ebenfalls durch parabelförmige Bänder gebildet werden. Dies ist zum Beispiel bei Alkalimetallen in guter Näherung der Fall. Die Methode wird aber auch oft für kompliziertere Systeme erfolgreich verwendet.

2.3.1.2 Beschreibung der Endzustände durch Bandstrukturechnungen

Prinzipiell ist eine Berechnung der Endzustandsbänder des Photoemissionsprozesses mittels Bandstrukturechnungen möglich. Hierbei müssen die Symmetrie der Endzustände und Matrixelementeffekte berücksichtigt werden.

2.3.1.3 Ausmessen der Endzustände durch Streuung sehr niederenergetischer Elektronen

Die Endzustände des Photoemissionsprozesses im Bereich $\lesssim 40$ eV können mit Hilfe von *Very Low Energy Electron Diffraction* (VLEED, siehe Kap. 4.2) bestimmt werden. Die Kombination von PES und VLEED ermöglicht prinzipiell eine vollständige Vermessung der Bandstruktur.

2.3.2 Messung in normaler Emission

Die experimentell einfachste Verwirklichung der Bandstrukturbestimmung ist die PES-Messung in normaler Emission. Hierbei werden nur Elektronen entlang der Oberflächennormalen detektiert, das heißt $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$. Die Vermessung der Bandstruktur erfolgt allein als Funktion von \mathbf{k}_{\perp} entlang einer Geraden im \mathbf{k} -Raum. Die Variation von \mathbf{k}_{\perp} erfolgt über die Änderung der Photonenenergie. Auch in dieser Geometrie ist zur absoluten Bestimmung von \mathbf{k}_{\perp} die Kenntnis der Endzustände nötig (siehe Kap. 2.3.1).

2.3.3 ARUPS an zweidimensionale Materialien

Bei zweidimensionalen Materialien ist die Bestimmung der Bandstruktur weniger komplex. Hier ist die Dispersion senkrecht zu den zweidimensionalen Ebenen, d.h. im Allgemeinen senkrecht zur Oberfläche, vernachlässigbar. Die Bandstruktur ist deshalb fast nur von \mathbf{k}_{\parallel} abhängig, die Unbestimmtheit von \mathbf{k}_{\perp} stellt kein Problem

dar.

In der Natur finden sich jedoch kaum zweidimensionale Materialien. Auch Kristalle mit zweidimensionalem Charakter der Kristallstruktur weisen oft starke Einflüsse der dritten Dimension auf die physikalischen Eigenschaften auf.

2.4 Fermifläche eines Metalls

2.4.1 Definition der Fermifläche

Ein Isolator ist im Allgemeinen dadurch definiert, dass im Grundzustand manche seiner Bänder ganz mit Elektronen gefüllt, andere dagegen völlig leer sind. Zwischen dem oberen besetzten Zustand und dem unteren unbesetzten Zustand existiert eine Bandlücke der Breite $E_{gap} \gg k_B T$. Elektronen können nicht durch thermische Anregung in einen unbesetzten Zustand gehoben werden². Es kann daher kein elektronischer Transport stattfinden. In einem Metall dagegen sind ein oder mehrere Bänder nur teilweise mit Elektronen gefüllt. Die Fermienergie E_F liegt innerhalb des Energiebereichs dieser Bänder und es existiert damit eine endliche Zustandsdichte am Fermi-niveau. Die innerhalb eines Energiebereichs von $\approx k_B T$ um E_F gelegene Zustandsdichte ermöglicht niederenergetische, thermische Anregungen der Elektronen in unbesetzte Zustände. Sie ist damit für den elektronischen Transport im Metall, die spezifische Wärme, die magnetische Suszeptibilität und optische Eigenschaften wie z.B. die Reflektivität verantwortlich. Für jedes teilweise gefüllte Band existiert im \mathbf{k} -Raum eine Fläche, die besetzte von unbesetzten Zuständen trennt. Es handelt sich hierbei um eine Fläche mit konstanter Energie E_F . Die vom n -ten Band gebildete Fläche im \mathbf{k} -Raum ist festgelegt durch

$$E_n(\mathbf{k}) = E_F. \quad (2.6)$$

Die Gesamtheit der Flächen konstanter Energie E_F aller teilweise gefüllten Bänder nennt man die Fermifläche eines Metalls. Ihre Form hat entscheidenden Einfluss auf den elektronischen Transport und optische Eigenschaften eines Metalls.

2.4.2 Messung von Fermiflächen mittels ARUPS

Bei der Messung winkelaufgelöster Photoemissionspektren erhält man auch Informationen über die Fermifläche des Materials. Immer wenn ein Band das Fermi-niveau E_F kreuzt ist durch diesen Kreuzungspunkt der Fermivektor \mathbf{k}_F in entsprechender Richtung im \mathbf{k} -Raum bestimmt. Misst man also eine Serie von

²Es existieren auch Unordnungsisolatoren, in denen Störstellen und Defekte zu einer Lokalisierung der Wellenfunktionen führen (Anderson-Lokalisierung). In diesem Fall liegt keine Energielücke, sondern lediglich eine Beweglichkeitslücke vor.

Photoemissionsspektren unter Variation der Emissionswinkel bei fester Photonenenergie und bestimmt daraus die Fermivektoren, so erhält man einen zweidimensionalen Schnitt durch den Fermikörper. Die Fermiflächenbestimmung mit ARUPS kann also als Nebenprodukt der dreidimensionalen Bandstrukturmessung betrachtet werden.

Eine schnellere Bestimmung der Fermifläche ist möglich, indem man in Abhängigkeit der Emissionswinkel nur die in einem schmalen Energiefenster um E_F liegende Photoemissionsintensität detektiert. Beim Kreuzen eines Bandes durch das Fermi-niveau steigt diese Intensität stark an, das detektierte Signal weist für $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$ ein lokales Maximum auf. Misst man bei fester Photonenenergie unter Variation der Emissionswinkel die Photoemissionsintensität der nahe der Fermi-energie angeregten Elektronen, so erhält man ein direktes Bild der Fermifläche in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} . Die Größe von \mathbf{k}_{\perp} ist durch die verwendete Photonenenergie festgelegt. Bei Variation von Emissionswinkel und Photonenenergie kann die Intensität in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} und \mathbf{k}_{\perp} bestimmt werden, eine vollständige Vermessung des dreidimensionalen Fermikörpers ist möglich.

Bei der Interpretation von Fermiflächen-Messungen treten die gleichen Probleme wie bei der Bandstrukturbestimmung auf (siehe Kap. 2.3.1). Die Unbestimmtheit von \mathbf{k}_{\perp} bedingt bei fester Photonenenergie und Variation der Emissionswinkel die Vermessung einer Fläche unbekannter Krümmung. Oft liefert die Näherung Freier-Elektronen-Endzustände gute Ergebnisse, es kann jedoch nicht generell von der Gültigkeit der Näherung ausgegangen werden.

2.5 Intensitäten der PES-Peaks

Die bisher beschriebenen Anwendungen der Photoemissionsspektroskopie analysieren ausschließlich die energetische Lage der PES-Peaks. Die Intensität der einzelnen Strukturen wird dabei nicht beachtet. Jedoch kann auch die Peakintensität wichtige Informationen über die elektronische Struktur des Materials liefern. Die Intensität der einzelnen Strukturen im Valenzband ist von mehreren Faktoren bestimmt, welche im Weiteren beschrieben und diskutiert werden sollen.

2.5.1 Resonante Photoemission

Resonante Photoemission (ResPES) kann dann auftreten, wenn zwei Anregungsprozesse in den selben Endzustand existieren. Das ist dann der Fall, wenn die Auswahlregel $l \rightarrow (l + 1)$ einen Übergang in einen Endzustand erlaubt, der eine teilweise gefüllte innere Schale zurücklässt, wie z.B. $4p \rightarrow 4d$, $4d \rightarrow 4f$ oder auch $2p \rightarrow 3d$. Zusätzlich muss die anregende Photonenenergie mit der Bindungsenergie der beteiligten inneren Schale übereinstimmen. Unter diesen Umständen findet zum einen ein direkter Photoemissionsprozess statt. Zum anderen wird durch die Anregung eines Rumpfelektrons ein Loch in einer inneren

Schale erzeugt, welches dann durch einen augerartigen Zerfall wieder aufgefüllt wird. Das beim Auger-Prozess freigesetzte Elektron hat die gleiche kinetische Energie wie das im direkten Photoemissionsprozess erzeugte Elektron, der Endzustand der beiden Prozesse ist identisch.

Als Beispiel wird eine Resonanz am 4p-Niveau betrachtet. Für die beiden möglichen Anregungen gilt dann:

$$4p^6 4d^n + h\nu \longrightarrow 4p^5 4d^{n+1} \longrightarrow 4p^6 4d^{n-1} + e^- \quad (2.7)$$

$$4p^6 4d^n + h\nu \longrightarrow 4p^6 4d^{n-1} + e^- \quad (2.8)$$

Es kann zu einer quantenmechanischen Interferenz der beiden Prozesse kommen, die sowohl zu einer starken Resonanzhöhung als auch zu einer Antiresonanz, d.h. einer Abschwächung, führen kann. Die Intensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie wird durch eine charakteristische Funktion, die sogenannte Fano-Kurve, beschrieben [Fano 1961].

Die Intensitätserhöhung kann nur dann stattfinden, wenn die Photonenenergie in etwa mit der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus übereinstimmt und zusätzlich am Fermi-niveau unbesetzte partielle Zustandsdichte mit dem atomaren Charakter des entsprechenden Elements existiert. Die Beobachtung von Sauerstoff-Resonanzen in Übergangsmetalloxiden wie MoO₂ ist deshalb nur dann möglich, wenn eine Hybridisierung von molybdän- und sauerstoffartigen Zuständen vorliegt, die am Fermi-niveau für eine unbesetzte partielle Zustandsdichte des Sauerstoffs sorgt.

Die resonante Photoemission ermöglicht eine Identifikation des atomaren Charakters der PES-Strukturen des Valenzbandes. Die Resonanzeffekte zeigenden PES-Peaks haben den gleichen atomaren Charakter wie das angeregte Rumpfniveau. Eine Bestimmung der partiellen Zustandsdichten und der Elektronenkonfigurationen der zugehörigen Anfangszustände ist somit möglich.

2.5.2 Endzustandseffekte

Bestimmend für den Photostrom sind nicht nur die besetzten Anfangszustände, entscheidend sind auch die unbesetzten Endzustände, in die Elektronen angeregt werden. Nur wenn Endzustände der entsprechenden Energie vorhanden sind, kann ein Übergang stattfinden. Eine hohe Endzustandsdichte führt zu einer verstärkten Anregung in diese Endzustände. Vor allem an den Rändern der Brillouinzone ist die Endzustandsdichte oft stark erhöht, da hier die Bänder sehr flach verlaufen (van Hove-Singularität). Bei Photonenenergien, die direkte Übergänge an den Zonenrändern erlauben, ist daher eine stark erhöhte Intensität der entsprechenden PES-Strukturen zu erwarten. Endzustandseffekte können in Abhängigkeit von der Photonenenergie eine starke und schnelle Variation der Intensität hervorrufen.

2.5.3 Matrixelementeffekte

Die Anregung von Elektronen durch den Photoeffekt erfordert weiterhin, dass der Übergang in die Endzustände erlaubt ist. Die Endzustände müssen den durch die Auswahlregeln erlaubten orbitalen Charakter haben. Diese Bedingung wird durch das Übergangsmatrixelement sichergestellt.

Der atomare Wirkungsquerschnitt der Photoionisation für sämtliche Elemente bei verschiedenen Photonenenergien wurde berechnet und ist tabelliert [Yeh 1985]. Betrachtet man einen Festkörper, so wird das Übergangsmatrixelement zusätzlich durch die Kristallsymmetrie beeinflusst. Der atomare Wirkungsquerschnitt wird modifiziert durch die Symmetrierauswahlregeln des Kristalls und gilt nur noch näherungsweise. Der atomare Wirkungsquerschnitt führt zu einer langsamen Variation der Peakintensitäten. Der Einfluss, den der Festkörper auf das Matrixelement ausübt, ist je nach Kristallstruktur unterschiedlich und kann nur durch detaillierte Rechnungen bestimmt werden.

3 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (*Scanning Tunneling Microscope* - STM), von Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber und Edi Weibel im Jahr 1982 entwickelt [Binnig 1982], ermöglicht eine dreidimensionale Abbildung von Oberflächenstrukturen im Realraum mit sehr hoher örtlicher Auflösung. An einer sauberen und flachen Oberfläche kann atomare Auflösung erzielt werden. Verschiedenste Arbeitsumgebungen wie z.B. Luft, Vakuum und Wasser bei Temperaturen zwischen 0 K und einigen hundert K sind möglich. Dies ermöglicht die Charakterisierung der atomaren Ordnung von Festkörperoberflächen und die Untersuchung von Defekten, Rekonstruktionen, Adsorbaten und chemischen Reaktionen an diesen Oberflächen. Außer der Oberflächentopographie kann das STM und die daraus entwickelten Rastersondenverfahren Informationen über elektronische, magnetische und elektrostatische Eigenschaften der untersuchten Oberflächen liefern. Das STM bietet damit herausragende Vorteile gegenüber anderen Methoden der Oberflächenanalyse und hat die Oberflächenphysik revolutioniert. Die physikalische Grundlage des STM ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Eine Metallspitze, welche im besten Fall atomar scharf ist, rastert über die zu untersuchende Probenoberfläche. Beträgt der Abstand zwischen Spitze und Probe nur einige Ångström, so kann ein Tunnelstrom fließen. Dieser Strom ist stark abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probe und dient der topografischen Vermessung der Oberfläche.

Eine ausführliche Beschreibung des Rastertunnelmikroskops und seiner physikalischen Grundlagen findet sich in vielen Referenzwerken, z.B. in [Chen 1993] [Bai 1992] [Bonnell 1993].

3.1 Der Tunnel-Effekt

In der klassischen Physik kann ein Teilchen keine Barriere überwinden, deren Potential größer ist als seine eigene Energie. Quantenmechanisch betrachtet findet sich hingegen eine Wahrscheinlichkeit ungleich null einen solchen Potentialwall zu durchqueren. Dieser sogenannte Tunneleffekt hat seinen Ursprung in den Welleneigenschaften der Materie.

Zunächst soll eine stark vereinfachte, jedoch anschauliche Herleitung des Tunnelstroms am Beispiel des Tunnelns durch eine rechteckige Potentialbarriere durchgeführt werden. Danach erfolgt eine genauere, störungstheoretische Behandlung des Problems.

3.1.1 Tunneln durch rechteckige Potentialbarriere

Die Diskussion eines einfachen quantenmechanischen Problems, dem Auftreffen eines Teilchens auf eine Potentialbarriere konstanter Höhe in einer Dimension, ermöglicht die Veranschaulichung des Tunnelprozesses von Elektronen zwischen STM-Spitze und Probe im Vakuum (siehe z.B. [Messiah 1991], [Schwabl 1990]). Die Energie E des Teilchens sei kleiner als die Höhe der Potentialbarriere V_0 , die Bewegungsrichtung verlaufe in positive x -Richtung. Die energetischen Verhältnisse sind in Abb. 3.1 verdeutlicht.

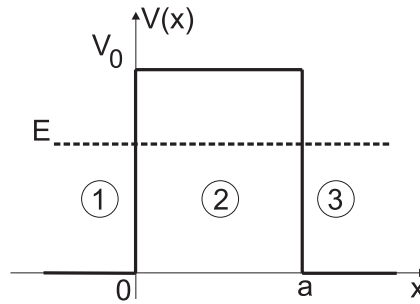


Abbildung 3.1: Rechteckiger Potentialwall

Klassisch betrachtet sind dem Teilchen nur die Bereiche mit $E > V(x)$ erlaubt (Gebiet 1 und 3). Die quantenmechanische Behandlung des Problems dagegen ergibt auch eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Bereich 2 mit $E < V(x)$, die Welle tunnelt durch die Potentialbarriere. Das Teilchen wird hierbei durch eine Wellenfunktion $\Psi(x)$ beschrieben, welche die zeitunabhängige Schrödingergleichung erfüllt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (3.1)$$

In den klassisch erlaubten Bereichen ergeben sich als Lösungen der Schrödingergleichung sinusförmige Wellen. Im Bereich 1 findet sich eine Überlagerung von einlaufender und am Potentialwall reflektierter Welle. Im Bereich 3 existiert eine abgeschwächte, in Einfallsrichtung laufende Welle. Im Bereich des Potentialwalls (Gebiet 2) wird die einfallende Welle exponentiell abgeschwächt. Obwohl klassisch verboten kann sie auf Grund des Tunneleffekts teilweise die Barriere durchqueren. Die allgemeine Lösung des Problems lautet:

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + B^{-ikx} & \text{für } x < 0 \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & \text{für } 0 < x < a \\ Fe^{ikx} & \text{für } x > a \end{cases} \quad (3.2)$$

Hierbei gilt $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$ und $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}$. Die Koeffizienten A , B , C , D und F können durch die Stetigkeitsbedingung für die Wellenfunktion Ψ und ihre

Ableitung bestimmt werden.

Die Transmission $S(E)$ ergibt sich aus dem Verhältnis der Amplituden der in positive x -Richtung laufenden Welle vor und nach dem Potentialwall, d.h. $S(E) = F/A$. Die Transmissionswahrscheinlichkeit, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein auf die Potentialschwelle treffendes Teilchen diese durchquert, ist durch $|S(E)|^2$ gegeben:

$$|S(E)|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \kappa a} \quad (3.3)$$

Für sehr hohe und breite Barrieren gilt $\kappa a \gg 1$ und damit $\sinh \kappa a \approx \frac{1}{2}e^{\kappa a} \gg 1$. Die Transmissionswahrscheinlichkeit vereinfacht sich dann zu

$$|S(E)|^2 \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a} = |\Psi(0)|^2 e^{-2\kappa a}. \quad (3.4)$$

Mit Hilfe dieses durch ein einfaches Modell hergeleiteten Ausdrucks können die grundlegenden Größen des Tunnelprozesses von Elektronen zwischen metallischer Spitze und metallischer Probe im Vakuum bestimmt werden (siehe [Chen 1993]). Bei gleicher Austrittsarbeit ϕ von Spitze und Probe ist die Wahrscheinlichkeit für das Tunneln von Elektronen von der Spitze zur Probe genauso groß wie für das Tunneln in umgekehrter Richtung. Der resultierende Tunnelstrom ist null. Erst durch Anlegen einer äußeren Biasspannung U kann ein Strom zwischen Spitze und Probe fließen. Die Spannung verschiebt die Fermienergien von Spitze und Probe, welche ohne Spannung auf gleichem Niveau liegen, um den Betrag $e \cdot U$ zueinander. Die energetische Situation ist in Abb. 3.2 dargestellt. Probenzustände Ψ_n mit Energien E_n im Bereich $E_F - eU < E_n < E_F$ können jetzt in die Spitze

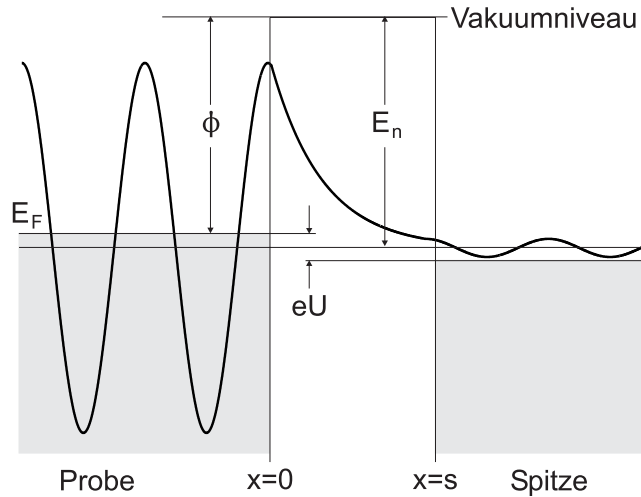


Abbildung 3.2: Eindimensionales Tunneln zwischen metallischer Probe (links) und metallischer Spitze (rechts) im Vakuum bei an der Spitze anliegender Biasspannung U nach [Chen 1993]: Die besetzten Zustände sind grau schattiert.

tunneln. In umgekehrter Richtung ist kein Tunnelprozess möglich. Falls $eU \ll \phi$, d.h. $E_n \approx -\phi$, so liegen alle für den Tunnelprozess interessierenden Zustände in der Nähe der Fermienergie. Die Wahrscheinlichkeit w , dass ein Elektron aus der Probe die Oberfläche der Spitze mit $x = s$ erreicht, ist dann gegeben durch

$$w = |S(E)|^2 \sim |\Psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa s}. \quad (3.5)$$

Es wird angenommen, dass sich die Spitze während des Tunnelexperiments kaum verändert. Der Tunnelstrom I ist dann nur abhängig von der untersuchten Probe, er ist direkt proportional zur Anzahl der im Energieintervall $E_F - eU < E_n < E_F$ liegenden Probenzustände:

$$I \sim \sum_{E_n=E_F-eU}^{E_F} |\Psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa s} \quad (3.6)$$

Ist U klein, so kann angenommen werden, dass die lokale elektronische Zustandsdichte im berücksichtigten Energieintervall kaum variiert. Gleichung 3.6 kann in diesem Fall durch die Zustandsdichte am Fermi-niveau ausgedrückt werden. Die lokale elektronische Zustandsdichte der Probe ist definiert durch

$$\varrho_s(x, E) \equiv \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_n=E-\epsilon}^E |\Psi_n(x)|^2. \quad (3.7)$$

Für den Tunnelstrom ergibt sich damit

$$I \sim U \varrho_s(0, E_F) e^{-2\kappa s}. \quad (3.8)$$

Berücksichtigt man den exponentiellen Abfall der Wellenfunktion durch die Tunnelbarriere (Gleichung 3.2), so kann der Tunnelstrom auch durch die elektronische Zustandsdichte der Probe an der Spitzenoberfläche $\varrho_s(s, E_F)$ dargestellt werden:

$$I \sim U \varrho_s(s, E_F) \quad (3.9)$$

Gleichung 3.8 ermöglicht eine quantitative Abschätzung des Tunnelstroms in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe. Mit der Austrittsarbeit des in dieser Arbeit untersuchten Molybdäns von $\phi \approx 5 \text{ eV}$ (siehe Kap. 8.3) ergibt sich eine Abklingkonstante von $\kappa \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$. Bei einer Zunahme des Abstands zwischen Spitze und Probe um ein Ångström sinkt der Tunnelstrom daher in etwa auf $e^{-2.2} \approx \frac{1}{9}$ seines ursprünglichen Wertes. Um Tunnelexperimente durchführen zu können muss der Abstand von Spitze und Probe daher im Ångström-Bereich liegen und sehr genau regelbar und stabil sein.

Auch die laterale Variation des Tunnelstroms kann mittels Gleichung 3.8 abgeschätzt werden. Es wird eine sphärische Spitze angenommen, deren Krümmungsradius R sehr viel größer als der Abstand zwischen Spitze und Probe

W ist. Außerdem folgt der Tunnelstrom an jeder Stelle Gleichung 3.8. Aus einer Änderung der lateralen Position um Δx ergibt sich eine Abstandsänderung von $\Delta W \approx \frac{\Delta x^2}{2R}$. Für den Tunnelstrom gilt damit

$$I(\Delta x) = I_0 \exp(-2\kappa \frac{\Delta x^2}{2R}). \quad (3.10)$$

Für einen Krümmungsradius der Spitze von $R \approx 1000 \text{ \AA}$ folgt bei einer lateralen Ortsänderung von $\Delta x \approx 45 \text{ \AA}$ die Abnahme des Tunnelstroms um etwa eine Größenordnung. Bei $R \approx 100 \text{ \AA}$ fällt der Tunnelstrom schon innerhalb eines Kreises mit Radius von 14 \AA um eine Größenordnung ab. Der Tunnelstrom ist also auf einen sehr kleinen Bereich konzentriert, Strukturen außerhalb tragen kaum zum Strom bei. Es ist daher eine sehr hohe laterale Ortsauflösung bei Tunnelexperimenten zu erwarten.

Die Näherung des Tunnelprozesses durch das eindimensionale Tunneln eines Teilchens durch eine rechteckige Potentialbarriere ergibt, dass der Tunnelstrom allein durch die elektronische Zustandsdichte der Probe am Fermi-niveau bestimmt ist. Die elektronische Zustandsdichte der Spitze geht nicht in die Formel ein. Diese Näherung ist nur im speziellen Fall, nämlich bei einer kleinen Biasspannung U und relativ großen untersuchten Objekten (charakteristische Länge $\gg \frac{\pi}{\kappa} \approx 3 \text{ \AA}$), gerechtfertigt. Trotz dieser Einschränkung liefert die einfache Diskussion eine anschauliche Abschätzung des Tunnelstroms und trägt damit viel zum Verständnis des Tunnelprozesses bei.

3.1.2 Der Bardeen-Ansatz

Eine weiterführende, theoretische Beschreibung des Tunnelprozesses von Elektronen zwischen zwei Metallelektroden im Vakuum unter Benutzung der zeitabhängigen Störungstheorie stammt von J. Bardeen aus dem Jahre 1960 [Bardeen 1960] (siehe auch [Chen 1993]). Anstatt die Schrödingergleichung des gesamten Systems von Probe, Potentialbarriere und Spitze zu untersuchen, erfolgt eine Zerlegung in zwei getrennte Untersysteme. Der Tunnelstrom ist durch den Überlapp der Wellenfunktionen ψ und χ der beiden freien Systeme bestimmt. Für das Übergangsmatrixelement M ergibt sich

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int (\chi^* \nabla \psi - \psi \nabla \chi^*) dS. \quad (3.11)$$

Die Integration erfolgt über eine beliebige, vollständig im Vakuum zwischen den beiden Systemen lokalisierte Grenzfläche. Die Übergangswahrscheinlichkeit w ist durch Fermis' Goldene Regel festgelegt:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\psi - E_\chi) \quad (3.12)$$

Durchquert ein Elektron die Tunnelbarriere, so entspricht dies dem Übergang von einem besetzten Probenzustand in einen unbesetzten Spitzenzustand. Die Zustandsdichte der Spitze $\varrho_t(E)$ und die Wahrscheinlichkeit für einen unbesetzten Spitzenzustand müssen daher berücksichtigt werden. Letztere ist gegeben durch $1 - f(E)$, wobei $f(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$ die Fermiverteilung ist. Des weiteren geht ein, dass jeder Zustand mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann. Die Übergangsrate $N(E)$ von einem besetzten Probenzustand der Energie E in einen unbesetzten Spitzenzustand ist damit gegeben durch

$$N(E) = \frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \varrho_t(E) (1 - f(E)). \quad (3.13)$$

Ein Tunnelstrom ungleich null kann nur fließen, falls zwischen Spitze und Probe eine Biasspannung U anliegt. Der Tunnelstrom von der Probe zur Spitze I_{st} ergibt sich dann durch Integration über alle relevanten besetzten Probenzustände:

$$I_{st} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M|^2 \varrho_s(E_F - eU + \epsilon) \varrho_t(E_F + \epsilon) [1 - f(E_F + \epsilon)] d\epsilon \quad (3.14)$$

Der entsprechende Ausdruck findet sich für den Strom I_{ts} von der Spitze zur Probe. Für den Gesamtstrom I folgt daraus:

$$\begin{aligned} I &= I_{st} - I_{ts} \\ &= \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_F - eU + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \varrho_s(E_F - eU + \epsilon) \varrho_t(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \end{aligned} \quad (3.15)$$

In das Übergangsmatrixelement M gehen die Wellenfunktionen von Spitze und Probe ein, welche in Abhängigkeit vom Abstand exponentiell abfallen. Wie schon in Kap. 3.1.1 findet sich eine exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms. Für tiefe Temperaturen kann die Fermiverteilung durch eine Stufenfunktion genähert werden. Der Ausdruck für den Tunnelstrom vereinfacht sich damit zu

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} \varrho_s(E_F - eU + \epsilon) \varrho_t(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon. \quad (3.16)$$

In einem kleinen Energiefenster um E_F kann außerdem angenommen werden, dass das Übergangsmatrixelement in etwa konstant ist. Der Tunnelstrom ist dann proportional zum Integral über die Zustandsdichten von Probe und Spitze:

$$I \sim \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} \varrho_s(E_F - eU + \epsilon) \varrho_t(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (3.17)$$

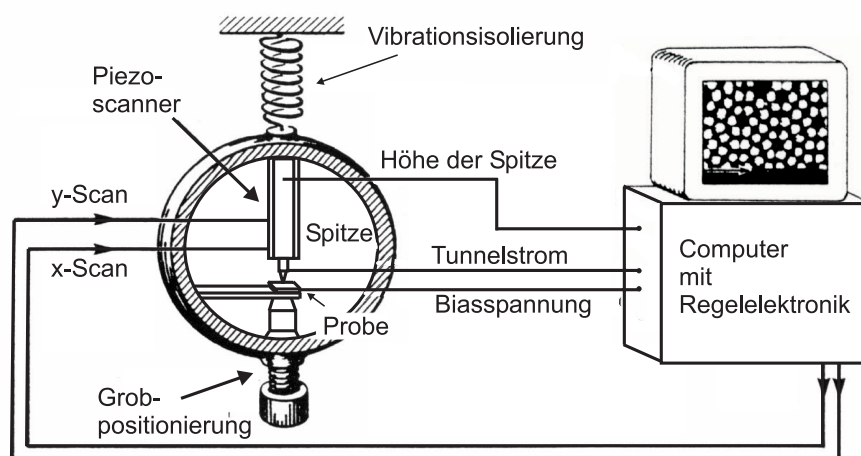
Die elektronische Struktur von Spitze und Probe geht symmetrisch in Gleichung 3.17 ein. Der Tunnelstrom wird zu gleichen Teilen von der Zustandsdichte der Probe und der der Spitze beeinflusst, was durch Messungen an Tunnelkontakten bestätigt wurde [Giaever 1960].

3.2 Das Rastertunnelmikroskop

3.2.1 Aufbau

Abb. 3.2.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. Eine idealerweise atomar scharfe Spitze ist auf einem Scanner, einer röhrenförmigen piezoelektrischen Keramik, angebracht. Die Spitze besteht meist aus Wolfram oder einer Platin-Iridium-Legierung. Durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an das Röhrchen kann die Spitze in x -, y - und z -Richtung bewegt werden. Der durch den Scanner erreichbare Bereich in der x - y -Ebene beträgt ca. $10\,\mu\text{m} \times 10\,\mu\text{m}$. In diesem Bereich ist es möglich, die Spitze kontrolliert mit einer Auflösung besser als $0.1\,\text{\AA}$ über die Probe zu führen. In z -Richtung kann die Spitze mittels des Scanners auf einen Abstand von wenigen Ångström an die Probe angenähert werden. Der maximale Hub in z -Richtung beträgt $1.5\,\mu\text{m}$. Um auch größere Distanzen zu bewältigen ist der Scanner auf einer elektromechanischen Grobpositionierung angebracht. Diese erlaubt Positionsänderungen im mm-Bereich. Zwischen Spitze und Probe kann eine Biasspannung U angelegt werden, die einen Netto-Tunnelstrom ermöglicht. Sowohl der Tunnelstrom als auch die z -Position der Spitze können an jedem Rasterpunkt durch den Computer ausgelesen und in Abhängigkeit von x und y dargestellt werden. Auf diese Weise ist die Vermessung der Topografie der Oberfläche möglich.

Um eine atomare Auflösung mit Korrugationsamplituden von ca. $0.1\,\text{\AA}$ zu erreichen muss das gesamte System von Probe und Spitze gegen Vibrationen isoliert sein. Dazu wird zum einen ein möglichst starrer Aufbau verwendet, zum anderen wird das System durch Federn oder magnetische Dämpfung von der Umwelt abgekoppelt.



3.2.2 Betriebsmodi

3.2.2.1 *Constant Current Mode*

Der gebräuchlichste Modus des STM-Betriebs ist der *Constant Current Mode*. Hierbei wird der Tunnelstrom im gesamten vermessenen Bereich der Probenoberfläche konstant gehalten, indem der Abstand zwischen Spitze und Probe durch eine Regelschleife variiert wird. An jedem Rasterpunkt erfolgt ein Vergleich des gemessenen Tunnelstromes mit einem Referenzwert. Die Differenz wird benutzt, um über den piezoelektrischen Kristall den Abstand zwischen Spitze und Probe zu korrigieren und die Abweichung des Stromes vom Referenzwert zu minimieren. Die Spitze bewegt sich dadurch auf eine Kontur konstanten Tunnelstroms in sehr geringem Abstand über die Oberfläche. Die z -Position der Spitze an jedem Messpunkt wird gespeichert und ergibt bei Auftragung in Abhängigkeit von x und y ein topografisches Abbild der Oberfläche. Da an jedem Punkt die Anpassung des z -Werts durch die Regelschleife erfolgt, ist die Aufnahme von STM-Bildern in diesem Modus relativ zeitaufwendig. Auch darf nicht vernachlässigt werden, dass nicht wirklich die Topografie, sondern die Fläche konstanten Stromes vermessen wird. Diese muss nicht immer der Atomanordnung entsprechen. Der *Constant Current Mode* ist jedoch vielseitig einsetzbar, da auch relativ hohe Stufen und Verunreinigungen vermessen werden können.

3.2.2.2 *Constant Height Mode*

Die zweite Operationsweise des STM ist der *Constant Height Mode*. Die Spitze rastert hierbei in konstanter Höhe über die Probenoberfläche, die Regelschleife arbeitet nur sehr schwach oder ist ausgeschaltet. Die Topografie der Oberfläche, d.h. die Änderung des Abstands zwischen Spitze und Probe, zeigt sich in einer Variation des Tunnelstroms. Der Tunnelstrom wird an jedem Messpunkt aufgezeichnet und liefert ein Abbild der Oberflächenstruktur. Dieser Operationsmodus zeichnet sich durch eine sehr hohe Scangeschwindigkeit aus, da keine Verzögerungen durch die Regelschleife auftreten. Allerdings kann er nur bei sehr flachen und sauberen Oberflächen verwendet werden, da keine Höhenregulierung der Spitze stattfindet und diese sonst mit Stufen oder Verunreinigungen kollidiert.

3.2.3 Bildinterpretation

Das Vorzeichen der an der Probe anliegenden Biasspannung U ist entscheidend für die Interpretation der STM-Bilder. Ist die Biasspannung negativ, d.h. liegt die Probe auf negativem Potential gegenüber der Spitze, so befindet sich die Fermienergie der Probe um den Betrag $e \cdot U$ über der Fermienergie der Spitze (siehe Abb. 3.2). Elektronen aus besetzten Probenzuständen können in unbesetzte Spitzenzustände tunneln. Falls die Zustandsdichte der Spitze bei der Vermessung der Probenoberfläche unverändert bleibt, zeigt die STM-Aufnahme die räumliche

Ausdehnung der besetzten Probenzustände. Liegt dagegen eine positive Spannung an der Probe an, so befindet sich die Fermienergie der Spitze um den Betrag $e \cdot U$ über der Fermienergie der Probe. In diesem Fall tunneln Elektronen aus besetzten Spitzenzuständen in unbesetzte Probenzustände. Das STM-Bild zeigt die räumliche Ausdehnung der unbesetzten Probenzustände.

Durch Variation des Vorzeichens der Biasspannung können daher prinzipiell besetzte und unbesetzte Probenzustände unterschieden werden. Dies ermöglicht unter anderem die Untersuchung von Bindungen zwischen Atomen; unabgesättigte Bindungen, sogenannte *dangling bonds*, und abgesättigte Bindungen können lokalisiert werden. Intensiv untersucht wurden mit dieser Methode die unterschiedlichen Rekonstruktionen verschiedener Siliziumoberflächen, so z.B. die Si(111) (7×7)-Oberfläche [Hamers 1986].

4 Beugung niederenergetischer Elektronen

4.1 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Eine Standardmethode zur *in situ*-Charakterisierung der Oberflächenstruktur von Einkristallen ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Elektronen einer festen kinetischen Energie E zwischen einigen eV und einigen hundert eV treffen senkrecht auf die Kristalloberfläche und werden an dieser gebeugt. Die de Broglie-Wellenlänge von Elektronen dieses Energiebereichs ist in der Größenordnung der Gitterkonstante. Bei elastischer Streuung am Kristallgitter treten daher Interferenzerscheinungen auf. Nur ein Teil der Elektronen wird jedoch elastisch gestreut. Die LEED-Optik filtert das Sekundärelektronenspektrum der inelastisch gestreuten Elektronen heraus, so dass nur elastisch gestreute Elektronen auf den fluoreszierenden Schirm treffen und das LEED-Pattern erzeugen. Auf Grund der geringen Eindringtiefe der Elektronen (siehe Kap. 2.2) findet die Beugung an den obersten Atomlagen statt. LEED liefert daher nur Informationen über die zweidimensionale Oberflächenstruktur. Eine kohärente Streuung und die Interferenz der gestreuten Elektronen ist nur an einer atomar geordneten, extrem sauberen Oberfläche möglich.

Eine konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronenwellen findet statt, wenn die Laue-Gleichung

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad (4.1)$$

erfüllt ist. Hierbei sind \mathbf{k}_0 und \mathbf{k} die Wellenvektoren von einfallender und gebeugter Elektronenwelle, \mathbf{G} ist ein reziproker Gittervektor. Das reziproke Gitter ist durch eine dreidimensionale Anordnung von reziproken Gitterpunkten darstellbar. Visualisiert man das Beugungsproblem mit Hilfe der Ewaldkonstruktion, so ist die Laue-Gleichung dann erfüllt, wenn die Ewald-Kugel einen der Punkte schneidet [Ashcroft 1976]. In zwei Dimensionen gilt die dritte Komponente der Laue-Gleichung nicht mehr zwingend, das reziproke Gitter wird jetzt durch Linien repräsentiert, die senkrecht zur betrachteten Kristalloberfläche verlaufen (siehe Abb. 4.1). Ab einer minimalen Elektronenenergie

$$E_{min} = \frac{\hbar^2 k_{min}^2}{2m} \quad \text{mit} \quad k_{min} = a^* \quad (4.2)$$

schneidet die Ewald-Kugel immer eine dieser Linien, Beugung tritt also für alle Energien größer E_{min} auf. Die Richtung der Interferenzmaxima ist gegeben

durch die Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den Linien des reziproken Gitters. Das reziproke Gitter wird direkt auf dem Fluoreszenzschirm abgebildet. Aus den Abständen der LEED-Reflexe können die Gitterparameter bestimmt werden. Der Abstand x zweier Reflexe ist gegeben durch die Projektion des gekrümmten Schirms auf eine Ebene parallel zur Probenoberfläche, welche durch das Fotografieren des LEED-Pattern erreicht werden kann. Es gilt:

$$\frac{x}{r} = \frac{a^*}{k} \quad (4.3)$$

Die Beugung muss im Zentrum des Fluoreszenzschirms stattfinden. r muss also gleich dem Radius des Schirms sein. Ist dies nicht der Fall, kann als Näherung eine lineare Korrektur der Reflexabstände durchgeführt werden.

Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung $k = k_0$ bei elastischer Streuung, dem Zusammenhang zwischen Energie und Impuls der einlaufenden Elektronen $k_0 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ und der Definition des reziproken Gitterparameters im Falle rechtwinkliger Oberflächengitter $a^* = \frac{2\pi}{a}$ ergibt sich für die Gitterkonstante a :

$$a = \frac{2\pi r \hbar}{x \sqrt{2mE}} \quad (4.4)$$

Mittels LEED ist also eine direkte, quantitative Bestimmung der Oberflächenelementarzelle möglich.

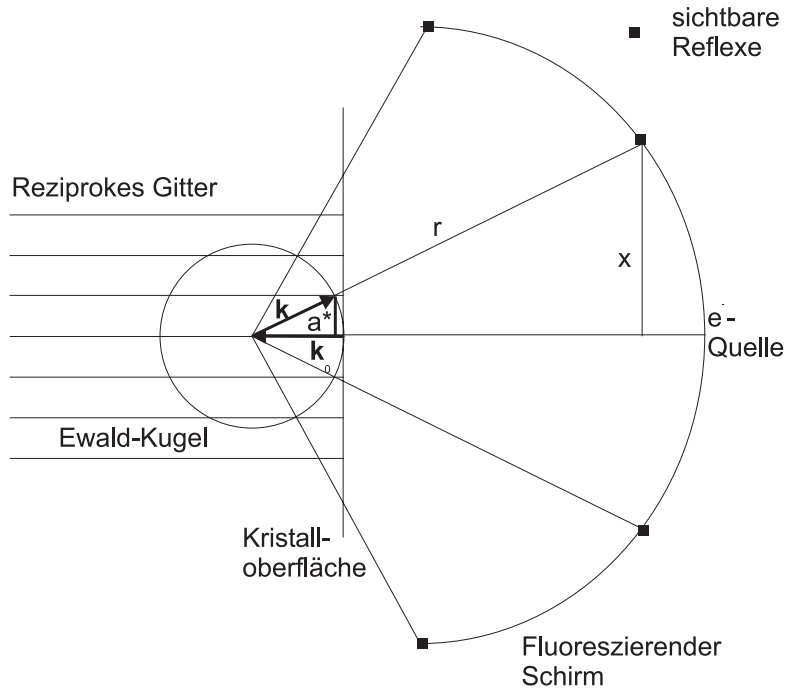


Abbildung 4.1: Ewald-Konstruktion für Beugung von niederenergetischen Elektronen

4.2 Very Low Energy Electron Diffraction (VLEED)

Bei der Beugung sehr niederenergetischer Elektronen (VLEED) werden Primärelektronen einer Energie $E \lesssim 40\text{eV}$ verwendet. Wie auch bei LEED (siehe Kap. 4.1) treffen diese Elektronen senkrecht auf die Kristalloberfläche und werden an ihr gebeugt. Durch Messung des Probenstroms kann die elastische Transmission $T(E)$ der Probe bestimmt werden. Die Gesamtintensität aller auf einem fluoreszierenden Schirm durch die gebeugten Elektronen erzeugten Reflexe gibt Auskunft über die elastische Reflexion $R(E) = 1 - T(E)$. Für die verwendeten kleinen Elektronenenergien kann näherungsweise angenommen werden, dass keine Energieabsorption V_i auftritt, dass also alle inelastischen Streuprozesse vernachlässigt werden können. Die elastische Transmission des betrachteten Energiebereichs zeigt charakteristische Strukturen, die eng mit der Bandstruktur der unbesetzten Zustände in Richtung der senkrechten Impulskomponente verknüpft sind (siehe Arbeiten von V. N. Strocov *et al.*, z.B. [Strocov 1996], [Strocov 1997] und [Strocov 1999]).

Die elastische Transmission ist bestimmt durch die Übereinstimmung zwischen der Elektronenwellenfunktion im Vakuum und der im Kristall angeregten Wellenfunktion unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung. Die Vakuumwellenfunktion setzt sich zusammen aus der einlaufenden und allen gebeugten ebenen Wellen, die Wellenfunktion im Kristall ist durch eine Überlagerung der Bloch-Zustände gegeben. Ist die Übereinstimmung zwischen der Wellenfunktion im Vakuum und der Wellenfunktion im Kristall groß, d.h. existieren im Kristall Endzustände, die an die einlaufende Welle koppeln und die auftreffenden Elektronen einer bestimmten Energie aufnehmen können, so ist ein Eindringen der Elektronen in den Kristall möglich. Die elastische Transmission ist groß. Existiert nur eine geringe Übereinstimmung, so führt dies zu einer kleinen Transmission. $T(E)$ wird durch die Endzustandsbänder dominiert, die den Strom der eintreffenden Elektronen aufnehmen können, die sogenannten *coupling bands*. Von der Vielzahl der Endzustandsbänder sind nur diese *coupling bands* für den VLEED-Prozess entscheidend.

Änderungen in $T(E)$ spiegeln eine Änderung der Zusammensetzung der im Kristall angeregten Blochzustände und damit deren Dispersion wieder. In der Nähe von kritischen Punkten der *coupling bands*, wo die Steigung der Bänder sehr stark variiert oder am Rand von Bandlücken ganz verschwindet, ergibt sich durch die starke Änderung der Wellenfunktion im Kristall auch eine große Variation von $T(E)$ (siehe Abb. 4.2). Jeder kritische Punkt bringt daher ein Extremum in dT/dE mit sich. Umgekehrt liefern die mittels VLEED experimentell bestimmten Extrema in dT/dE die energetische Lage der kritischen Punkte der *coupling bands*. Die Unterkante einer Bandlücke der Endzustände, d.h. der Übergang von einer sehr hohen zu einer sehr geringen Endzustandsdichte, führt zu einem Minimum in dT/dE . Die Oberkante einer Bandlücke bedingt ein Maximum in dT/dE . Aber auch ein Sattelpunkt im Bandverlauf bringt Extrema in dT/dE mit sich.

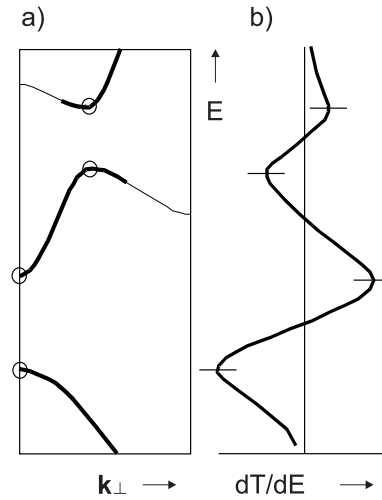


Abbildung 4.2: a) Bandstruktur der Endzustände und b) entsprechende Änderung der elastischen Transmission.

Um aus den mittels VLEED experimentell bestimmten kritischen Punkten die kontinuierliche Bandstruktur der Endzustände der Probe zu bestimmen, wird eine Fitprozedur verwendet. In einer vereinfachten Bandstrukturrechnung werden die Potentialparameter so lange variiert, bis die theoretischen Werte der Extrema von dT/dE mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Man erhält damit die Bandstruktur der *coupling bands* in Richtung von k_{\perp} , wobei die berechneten kritischen Punkte den mittels VLEED experimentell bestimmten kritischen Punkten entsprechen. Durch eine Kombination von Experiment und Theorie kann also die Bandstruktur der *coupling bands* bestimmt werden.

Durch VLEED wird der Energiebereich der Endzustände vermessen, in dem typischerweise die Endzustände des Photoemissionsprozesses bei der Bestimmung der besetzten Bandstruktur mittels ARUPS liegen (siehe Kap. 2.3). Da der Photoemissionsendzustand der zeitumgekehrte LEED-Zustand ist, werden Photoemission und VLEED von den gleichen Bändern dominiert. Die mittels VLEED bestimmten *coupling bands* können daher als dominierende Endzustände bei der Vermessung der Bandstruktur der besetzten Zustände mittels Photoemission verwendet werden. Die Kombination von VLEED und ARUPS ermöglicht damit die vollständige Vermessung der elektronischen Struktur eines Materials, welche abgesehen von der Fitprozedur der Endzustände frei von Näherungen ist.

5 Experimentelle Ausstattung

5.1 Die STM/ARUPS-Anlage der Universität Augsburg

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten STM-Aufnahmen, LEED-Pattern und einige der UPS-Messungen wurden an der lehrstuhleigenen Ultrahochvakuum (UHV)-Anlage¹ in Augsburg durchgeführt. Die Anlage ist in drei voneinander unabhängige UHV-Kammern, nämlich Haupt-, Präparations- und Schleusenkammer, aufgeteilt. Die Hauptkammer ist zur magnetischen Abschirmung aus Mu-Metall gefertigt, der Druck liegt unter $3 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die Hauptkammer enthält ein Rastertunnelmikroskop², mit dem standardmäßig atomare Auflösung erreicht werden kann. Es ist eine Tunnelspitze aus Wolfram in Verwendung. Die Biasspannung ist im Bereich $-10 \text{ V} < U < +10 \text{ V}$ variierbar, der Tunnelstrom kann bis zu 50 nA betragen. Das Mikroskop ist für einen großen Temperaturbereich ausgelegt. STM-Messungen können bei Probertemperaturen im Bereich $25 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$ durchgeführt werden.

Die Hauptkammer enthält außerdem einen auf einem Zweiachs-Goniometer befestigten Elektronenanalysator³ zur Durchführung von winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie. Der Halbkugelanalysator hat einen mittleren Radius von 65 mm. Er liefert eine Winkelauflösung von 1° und eine Energieauflösung von 55 meV. Das Goniometer ermöglicht die Rotation des Analysators um die vertikale und die horizontale Achse. Als Lichtquelle für die Photoemission dient eine He-Entladungslampe, welche ultraviolettes Licht der Energien 21.2 eV und 40.8 eV liefert. Die He-Lampe ist mit einem kontinuierlich rotierbaren Polarisator ausgestattet. Das ursprünglich unpolarisierte Licht wird in beliebig einstellbare Richtung linear polarisiert. Der verwendete Manipulator ermöglicht die Kühlung und Heizung der Probe. Während der UPS-Messung sind Probertemperaturen im Bereich $65 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$ erreichbar.

Die Hauptkammer enthält zudem eine Sputterquelle zur Präparation der Probenoberflächen. Die Ionenenergie kann im Bereich $0.1 \text{ keV} < E_{Ion} < 5 \text{ keV}$ variiert werden. Zum Zweck der Probenpräparation kann auch die Probenheizung des Manipulators mit Temperaturen bis zu 1500 K eingesetzt werden. Zur Charakterisierung der Oberflächen existiert ein LEED-System⁴.

¹Omicron, Multiprobe Surface Science Systems

²Omicron, VT-SPM

³Omicron, AR65

⁴Omicron, SPECTALEED

5.2 Die Beamline SGM3 am Synchrotron ASTRID in Aarhus

Die in dieser Arbeit vorgestellten ARUPS-Messungen wurden an der Undulator-Beamline SGM3 des Elektronenspeicherrings ASTRID (Aarhus, Dänemark) durchgeführt. Die Beamline liefert Synchrotronlicht des Energiebereichs $12\text{ eV} < E_{ph} < 130\text{ eV}$ bei einer Auflösung von $E/\Delta E = 15000$ [Hoffmann 2004]. Der *spherical grating monochromator* (SGM) realisiert den genannten Energiebereich durch drei vertauschbare sphärische Gitter⁵ und die Verwendung der ersten und dritten Harmonischen des Undulators. Bei Benutzung des kleinsten Eingangsspalts von $50\text{ }\mu\text{m}$ und des LEG- oder MEG-Gitters ist eine Energieauflösung $\leq 13\text{ meV}$ möglich. Der auf die Probe treffende Lichtstrahl hat in vertikaler Richtung eine Ausdehnung von 0.5 mm und in horizontaler Richtung von 1 mm .

Die dauerhaft an der Beamline betriebene UHV-Anlage für ARUPS-Experimente ist in drei voneinander unabhängige Kammern aufgeteilt: eine Hauptkammer zur Durchführung der PES-Messungen, eine Präparationskammer und eine Schleusenkammer. In der Hauptkammer, die zur magnetischen Abschirmung aus Mu-Metall gefertigt ist, befinden sich nur der Elektronenanalysator und ein LEED-System. Der Druck liegt hier unter $5 \cdot 10^{-11}\text{ mbar}$. Ein *closed cycle* He-Kryostat ermöglicht die Kühlung der Probe auf 27 K . Der verwendete Halbkugelanalysator⁶ mit einem mittleren Radius von 75 mm hat eine Winkelauflösung von 0.7° . Die Energieauflösung des Analysators liegt für Festkörperspektroskopie bei 25 meV .

Der Analysator ist auf einem Zweiachs-Goniometer in der Hauptkammer befestigt, welches durch außerhalb der Kammer angebrachte Schrittmotoren bewegt wird. Die Winkeleinstellung erfolgt bis auf 0.2° genau. Das Goniometer ermöglicht die Rotation des Analysators um zwei unterschiedliche Achsen. Eine Änderung des polaren Winkels Θ dreht den Analysator um die vertikale Achse und bewirkt damit eine Bewegung nach „rechts“ und „links“. Eine Änderung des azimutalen Winkels Φ sorgt für eine Bewegung nach „oben“ und „unten“. Θ kann ohne Einschränkung variiert werden, Φ ist auf den Bereich $-90^\circ < \Phi < +10^\circ$ beschränkt. Die Winkel Φ und Θ sind nicht identisch mit den in Abb. 2.3 eingeführten Winkeln φ und θ , wie in Abb. 5.1 verdeutlicht. Der Winkel φ wurde definiert als der Winkel zwischen der y -Richtung und der Projektion von \mathbf{K} auf die x - y -Ebene, θ als der Winkel zwischen \mathbf{K} und der z -Richtung. Der durch das Goniometer gegebene Winkel Φ hingegen wird aufgespannt durch die z -Richtung und die Projektion von \mathbf{K} auf die x - z -Ebene. Der Goniometer-Winkel Θ ist der Winkel zwischen der z -Richtung und der

⁵low energy grating (LEG): $10\text{ eV} - 27\text{ eV}$, medium energy grating (MEG): $22\text{ eV} - 60\text{ eV}$, high energy grating (HEG): $55\text{ eV} - 130\text{ eV}$

⁶Vacuum Generators, ARUPS 10

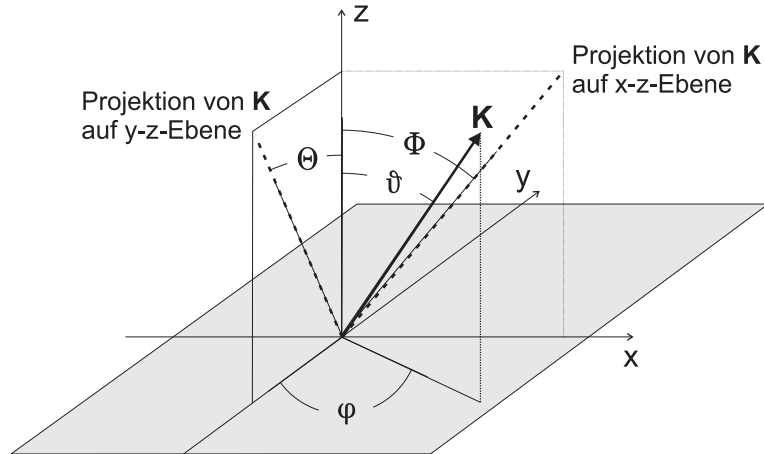


Abbildung 5.1: Definition der Winkel Φ und Θ des in der Messkammer der Beamline SGM3 benutzten Goniometers.

Projektion von \mathbf{K} auf die y - z -Ebene.

Die Steuerung der Schrittmotoren des Goniometers und mancher Einstellungen der Beamline erfolgt mit einem Computer. Es existiert eine Software, welche die Bewegung des Analysators, seine Passenergie und kinetische Energie, das Gap des Undulators, die Energie des Monochromators, die Position der Monochromator-Austrittsspalte, die Proben temperatur und die Wahl der Gitter kontrolliert. Die Messung kann mit all den genannten Parametern im Voraus programmiert werden, die Durchführung der Scans erfolgt vollautomatisch.

Die Elektronen werden im Analysator durch einen *multi channel*-Detektor detektiert, der 256×256 eingehende Kanäle registriert. Die Eingänge sind so geschaltet, dass der Detektor 256 Kanäle in energiedispersiver Richtung besitzt, welche über die nichtdispersive Richtung integrieren. Es wird daher mit einer einzigen Aufnahme nicht nur eine kinetische Energie sondern ein Energiefenster vermessen. Die Breite des Fensters und der energetische Abstand zwischen zwei Kanälen ΔE_{Kanal} ist durch die Passenergie festgelegt.

Die Aufnahme von Photoemissionsspektren kann auf zweierlei Arten erfolgen. Zum einen kann die PES-Intensität unter Variation der kinetischen Energie vermessen werden (*energy distribution curve* - EDC). Die am Analysator anliegenden Spannungen werden variiert, das Energiefenster des Analysators wird mit einer Schrittweite ΔE_{Kanal} über den zu untersuchenden Bereich der kinetischen Energie bewegt. Zu jeder Energieposition wird die PES-Intensität im Energiefenster aufgenommen. Das Gesamtspektrum ergibt sich durch Aufsummierung der einzelnen Kanäle mit gleicher kinetischer Energie. Die zweite Methode zur Messung von PES-Spektren nutzt die Möglichkeiten eines *multi channel*-Detektors. Ein gesamtes Photoemissionsspektrum wird mit einer einzigen Aufnahme vermessen (*single shot scan*). Die Breite des Energiefensters bestimmt den vermessenen Bereich der kinetischen Energie. Die energetische

Position des Energiefensters bleibt während der Messung unverändert, die am Analysator anliegenden Spannungen werden nicht variiert.

In der Präparationskammer ist eine Elektronenstrahlheizung, eine Sputterquelle und eine Garage zur Aufbewahrung von Proben enthalten. Die Präparation der Probenoberflächen durch Heizen oder Sputtern ist möglich. Mittels der Elektronenstrahlheizung kann die Probe auf eine Temperatur von maximal 1100 K erhitzt werden. Der Manipulator der Präparationskammer kann bis in die Hauptkammer bewegt werden, so dass eine Untersuchung der Probenoberflächen mittels LEED ohne Transfer der Probe in den Halter der Hauptkammer erfolgen kann.

6 Das System MoO₂

6.1 Stand der Forschung

Im Vergleich zur intensiven Untersuchung mancher Übergangsmetalloxide war und ist das wissenschaftliche Interesse an MoO₂ eher gering. Es existieren einige experimentelle Arbeiten; die Mehrzahl auf dem Gebiet der Spektroskopie. Mittels Photoelektronenspektroskopie erfolgte die Untersuchung der besetzten Zustände [Goering 1996] [Beatham 1979] [Werfel 1983], eine systematische Vermessung der Banddispersion wurde jedoch nicht durchgeführt. Durch Absorptionsspektroskopie im Röntgenbereich (XANES) konnten die unbesetzten Zustände vermessen werden [Müller 1996], des weiteren existieren Messungen der optischen Absorption [Chase 1978]. Die elektronischen Transporteigenschaften wurden hauptsächlich im Rahmen einer Dissertation und einer Diplomarbeit durch Magnetotransportmessungen untersucht [Klimm 1997] [Kündel 2004]. Es erfolgte unter anderem die Bestimmung der Fermifläche durch Messung magnetischer Oszillationen. Mittels LEED und STM wurde die Untersuchung der Oberfläche von reinem Molybdän während der Oxidation durchgeführt. Es konnte hierbei die Bildung eines Precursors von MoO₂ beobachtet werden [Santra 2002]. Auf theoretischer Seite finden sich zum Thema die Arbeiten von V. Eyert und R. Horny [Eyert 1998] [Horny 1997]. Die elektronische Struktur, vor allem die Dispersion der Valenzbänder und die Fermifläche, wurden mittels Bandstrukturechnungen bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Charakterisierung der Oberfläche von MoO₂ auf atomarer Skala mittels STM und LEED durchgeführt. An dieser sorgfältig analysierten Oberfläche erfolgt die Untersuchung der Valenzbandstruktur mittels ARUPS, sowohl die Banddispersion entlang ausgewählter Hochsymmetrierichtungen als auch die Fermifläche werden systematisch vermessen. Die Messungen vervollständigen die eher qualitativen Ergebnisse der schon existierenden PES-Messungen.

6.2 Kristallstruktur

MoO₂ kristallisiert in einem einfach monoklinen Gitter der Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^5). Bei Raumtemperatur betragen die Gitterparameter $a = 5.6109 \text{ \AA}$, $b = 4.8562 \text{ \AA}$, $c = 5.6285 \text{ \AA}$ und $\beta = 120.95^\circ$ [Brandt 1967]. Die Einheitsvektoren

wurden gewählt zu

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -a \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ c \sin \beta \\ -c \cos \beta \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Diese Wahl der Einheitsvektoren und der entsprechenden Gitterparameter ist nicht die einzig mögliche. Ebenfalls gebräuchlich ist die durch $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ und $\mathbf{c}' = \mathbf{c} + \mathbf{a}$ aufgespannte Elementarzelle, die zu den Gitterparametern $a' = a$, $b' = b$, $c' = 5.5373 \text{ \AA}$ und $\beta' = 119.37^\circ$ führt.

Die Elementarzelle besteht aus vier Formeleinheiten MoO_2 . Das Metallatom und die zwei unterschiedlichen Typen von Sauerstoffatomen besetzen die Positionen $\pm(x, y, z)$ und $\pm(x, 1/2 - y, 1/2 + z)$. Die Parameter x , y und z sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Kristallstruktur von MoO_2 ist in Abb. 6.1 dargestellt.

Die monokline Kristallstruktur von MoO_2 ist nahe verwandt mit der rutilen Struktur. Aus diesem Grund ist in Abb. 6.1 zusätzlich zur monoklinen auch die hypothetische rutilen Elementarzelle schwach eingezeichnet. Gegenüber der rutilen Struktur findet im MoO_2 eine Dimerisierung der Molybdänatome in Richtung der monoklinen \mathbf{a} -Achse statt.

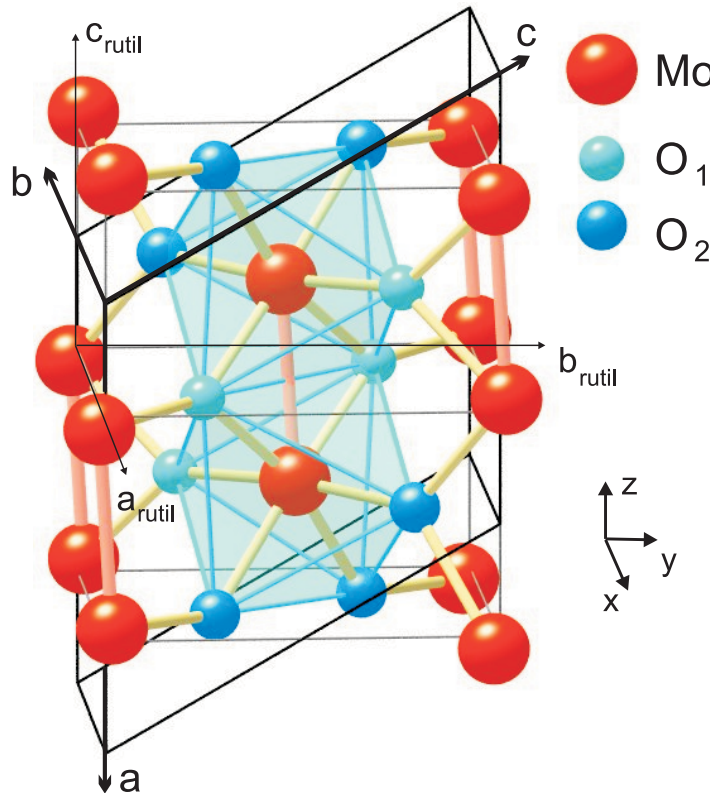


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von MoO_2 nach [Horny 1997]

Atom	Parameter		
	x	y	z
Mo	0.2316	-0.0084	0.0164
O ₁	0.1123	0.2171	0.2335
O ₂	0.3908	-0.3031	0.2987

Tabelle 6.1: Kristallstrukturparameter von MoO₂ nach [Brandt 1967]

Die Dimerisierung ist begleitet durch eine Verschiebung der Molybdänatome in der Ebene senkrecht zur Dimerisierungsrichtung, d.h. in der rutilen (001)-Ebene. In Abb. 6.2 ist die Position der Mo-Atome in der rutilen (001)-Ebene dargestellt. Die Verschiebung kommt einer Verkipfung der Mo-Dimere gleich. In Dimerisierungsrichtung wechselt sich das Vorzeichen der Verschiebung ab, was zu einem zick-zack-artigen Verlauf der Mo-Ketten führt. Benachbarte Ketten verkippen in zueinander senkrechte Richtungen. Die Sauerstoffatome folgen der Verschiebung der Mo-Atome größtenteils.

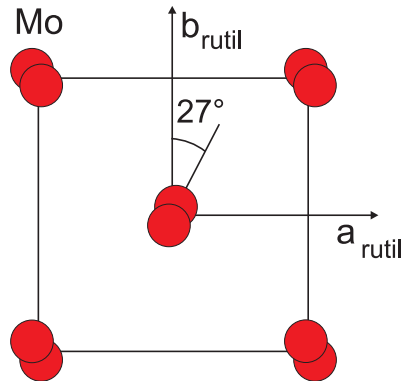


Abbildung 6.2: Position der Mo-Atome in der rutilen (001)-Ebene nach [Horny 1997]

Die reziproken Gitterparameter ergeben sich zu $a^* = 1.3065 \text{ \AA}^{-1}$, $b^* = 1.2946 \text{ \AA}^{-1}$ und $c^* = 1.3024 \text{ \AA}^{-1}$. Die Elementarzelle des reziproken Gitters, dargestellt in Abb. 6.3, wird aufgespannt durch die reziproken Vektoren

$$\mathbf{a}^* = \begin{pmatrix} 0 \\ -a^* \cos \beta \\ -a^* \sin \beta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}^* = \begin{pmatrix} -b^* \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c}^* = \begin{pmatrix} 0 \\ c^* \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6.2)$$

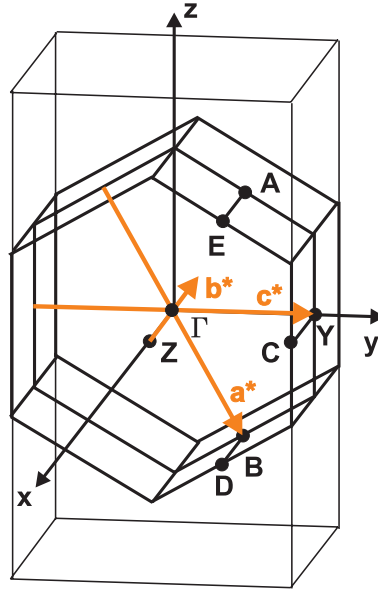


Abbildung 6.3: Erste Brillouinzone des einfach monoklinen Kristallgitters von MoO₂ (fette Linien) und der hypothetischen rutilen Struktur (dünne Linien) nach [Horny 1997]: Die reziproken Gittervektoren und die Hochsymmetriepunkte der monoklinen Struktur sind markiert.

6.3 Elektronische Struktur

Mittels Bandstrukturrechnungen auf der Basis der lokalen Dichte-Näherung (*local density approximation* - LDA) wurde die elektronische Struktur von MoO₂ berechnet [Eyert 2000] [Eyert 1998] [Horny 1997]. Die totale elektronische Zustandsdichte und deren O 2*p*- bzw. Mo 4*d*-Anteile sind in Abb. 6.4 dargestellt. Es existieren drei Gruppen von Bändern. Weit unterhalb des Fermi-niveaus, im Bereich $-8.5 \text{ eV} < E < -2.5 \text{ eV}$, finden sich 24 vollständig besetzte Bänder pro Elementarzelle mit hauptsächlich Sauerstoff 2*p*-Charakter. In den Bereichen $-1.8 \text{ eV} < E < 3 \text{ eV}$ und $3 \text{ eV} < E < 7 \text{ eV}$ finden sich pro Elementarzelle 12 bzw. 8 Bänder mit hauptsächlich Molybdän 4*d*-Charakter. Die mittels LDA berechnete elektronische Struktur ist in Abb. 6.5 in einem Energieniveauschema dargestellt. Sie entspricht weitgehend einem bereits in den 70er Jahren von J. B. Goodenough entwickelten Modell [Goodenough 1971]. Die fünf 4*d*-Orbitale des Molybdäns spalten demnach im kubischen Kristallfeld zunächst in zweifach entartete *e_g*- und dreifach entartete *t_{2g}*-Zustände auf. Die tetragonale Verzerrung der Rutilstruktur hebt die Entartung der *t_{2g}*-Zustände auf und führt zu deren Aufspaltung in ein *d_{||}*-Orbital parallel zur Verzerrung (*d_{x²-y²}*) und zwei *e_g^π*-Orbitale senkrecht zur Verzerrung (*d_{xz}* und *d_{yz}*). Die Winkelanteile der einzelnen Orbitale sind in Abb. A.1 des Anhangs dargestellt. Die *d_{||}*-Orbitale sind in Richtung der nächsten Molybdänatome gerichtet. Eine Dimerisierung der Mo-Atome in *a*-Richtung bedingt einen Überlapp der *d_{||}*-Zustände, was wiederum

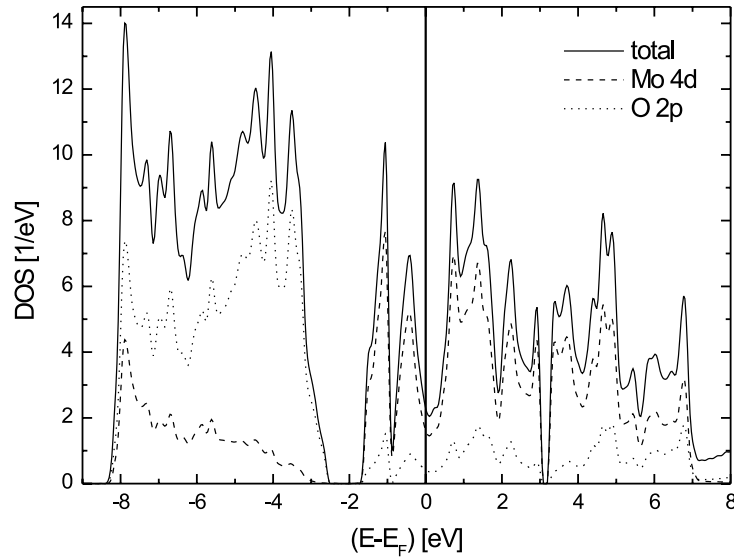


Abbildung 6.4: Totale und partielle Zustandsdichte von MoO_2 pro Elementarzelle nach [Eyert 2000].

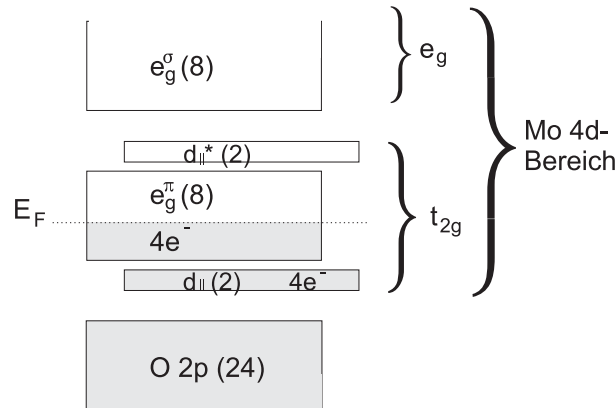


Abbildung 6.5: Energieniveauschema für MoO_2 : In Klammern sind die Zahl der Bänder pro Elementarzelle angegeben.

deren *bonding-antibonding*-Aufspaltung zur Folge hat. Die Elektronenkonfiguration der Mo^{4+} -Atome in MoO_2 ergibt sich zu $[\text{Kr}]4d^2$. Pro Molybdänatom existieren daher zwei, pro Elementarzelle entsprechend acht Mo 4d-Elektronen. Pro Elementarzelle wird das bindende Mo $d_{||}$ -Band mit vier Elektronen besetzt, für die Füllung der e_g^π -Bänder verbleiben die restlichen vier Elektronen.

Abb. 6.6 zeigt die mittels LDA berechnete Bandstruktur von MoO_2 entlang einiger Hochsymmetrierichtungen. Die Darstellung enthält die besetzten Molybdän 4d-Bänder und einen Teil der Sauerstoff 2p-Bänder. Drei der Mo e_g^π -Bänder sind teilweise mit Elektronen besetzt und schneiden das Fermi-niveau, sie werden im

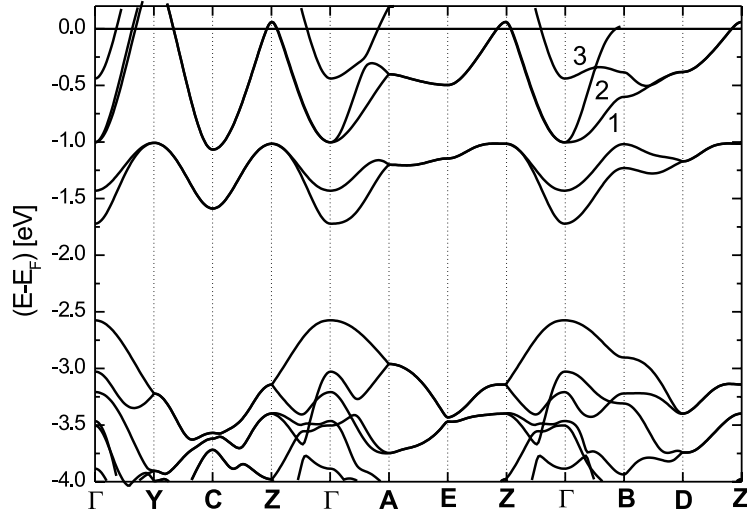
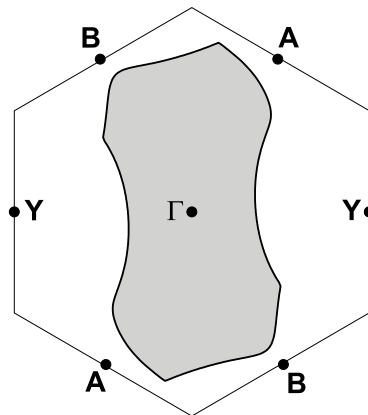
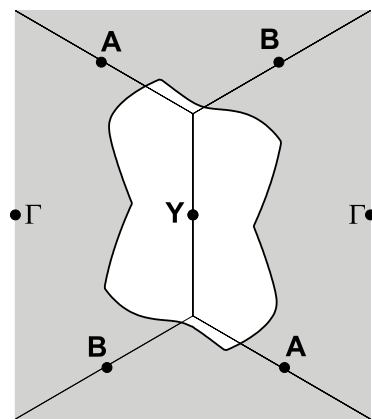


Abbildung 6.6: Bandstruktur von MoO_2 entlang ausgewählter Hochsymmetrierichtungen nach [Eyert 2000].

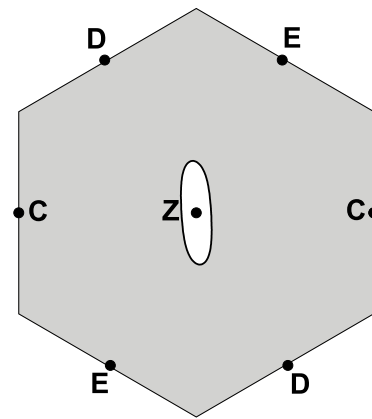
Weiteren mit Band 1, Band 2 und Band 3 bezeichnet (siehe Abb. 6.6). Diese Bänder sind für den elektronischen Transport verantwortlich und bilden die Fermifläche. Band 1 und Band 2 sind am Γ -Punkt am stärksten gebunden, es gilt hier $E \approx -1$ eV. Die zwei Bänder sind größtenteils besetzt und schneiden das Fermi-Niveau nur in der Nähe der Symmetriepunkte Y und Z. Die zugehörigen Fermiflächenblätter um Y und Z haben daher lochartigen Charakter. Band 3 startet am Γ -Punkt bei $E \approx -0.4$ eV und ist zum größten Teil unbesetzt. Die entsprechenden besetzten Zustände sind vollständig um den Γ -Punkt lokalisiert, die zugehörige Fermifläche hat elektronenartigen Charakter. In Abb. 6.7 bis Abb. 6.9 sind drei ausgewählte Schnitte durch den Fermikörper dargestellt. Es existieren nur einfach zusammenhängende, geschlossene Fermiflächenblätter. Die größte, durch Band 3 gebildete, elektronenartige Fermifläche ist um den Γ -Punkt zentriert und hat näherungsweise die Form einer Erdnuss. Um den Z- und den Y-Punkt finden sich kleinere, lochartige Fermiflächenblätter unterschiedlicher Form.



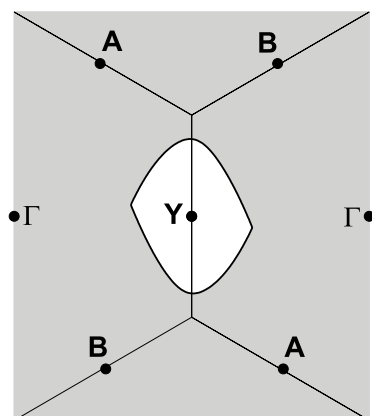
Band 3 (Elektronen)



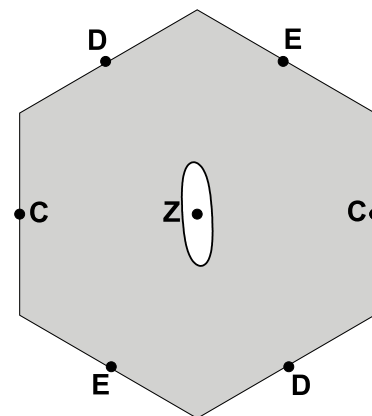
Band 2 (Y-Löcher)



Band 2 (Z-Löcher)



Band 1 (Y-Löcher)



Band 1 (Z-Löcher)

Abbildung 6.7: Schnitte durch den Fermikörper in der *a-c*-Ebene nach [Horny 1997]: Besetzte Zustände sind grau schattiert.

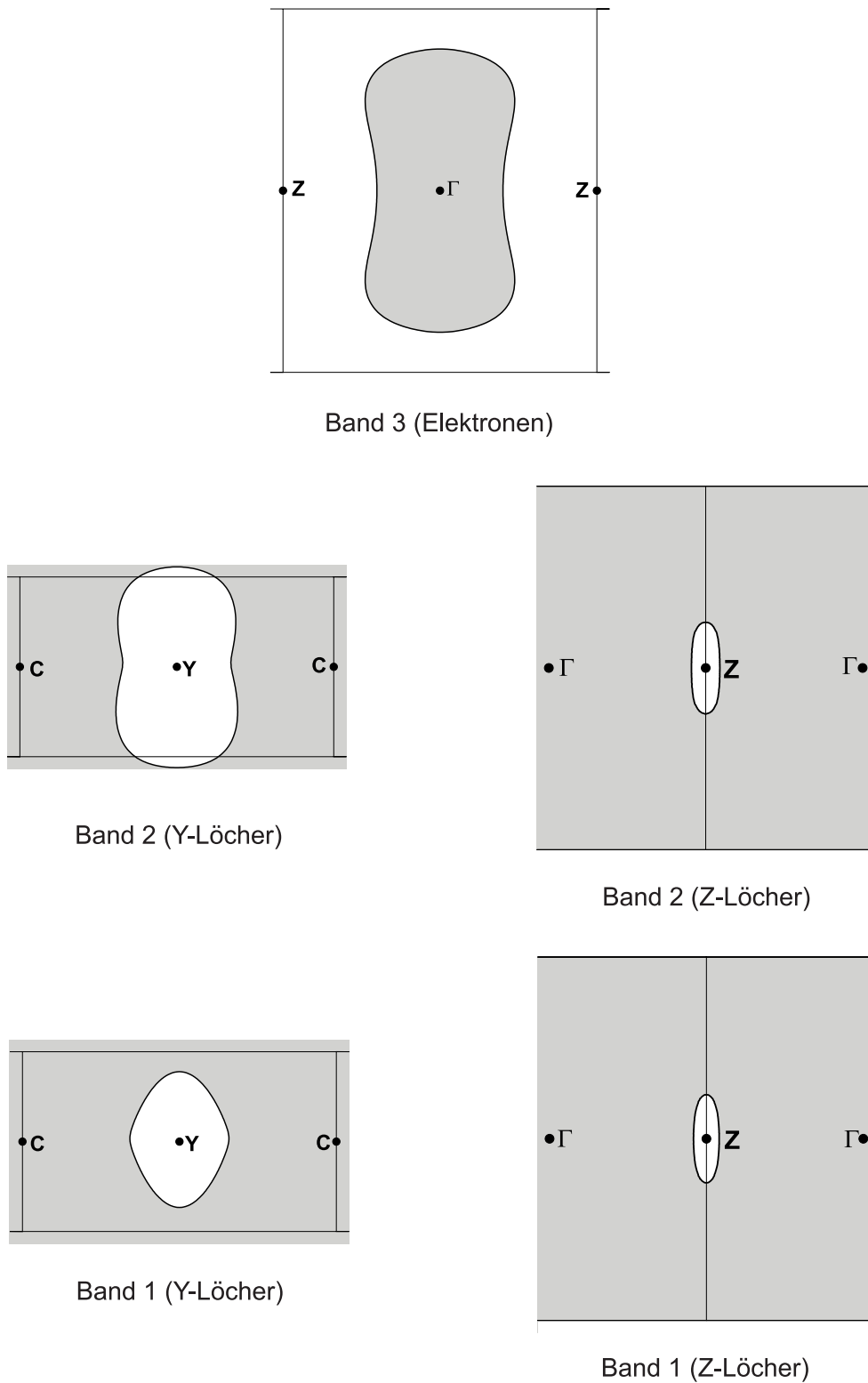


Abbildung 6.8: Schnitte durch den Fermikörper in der **a-b**-Ebene nach [Horny 1997]: Besetzte Zustände sind grau schattiert.

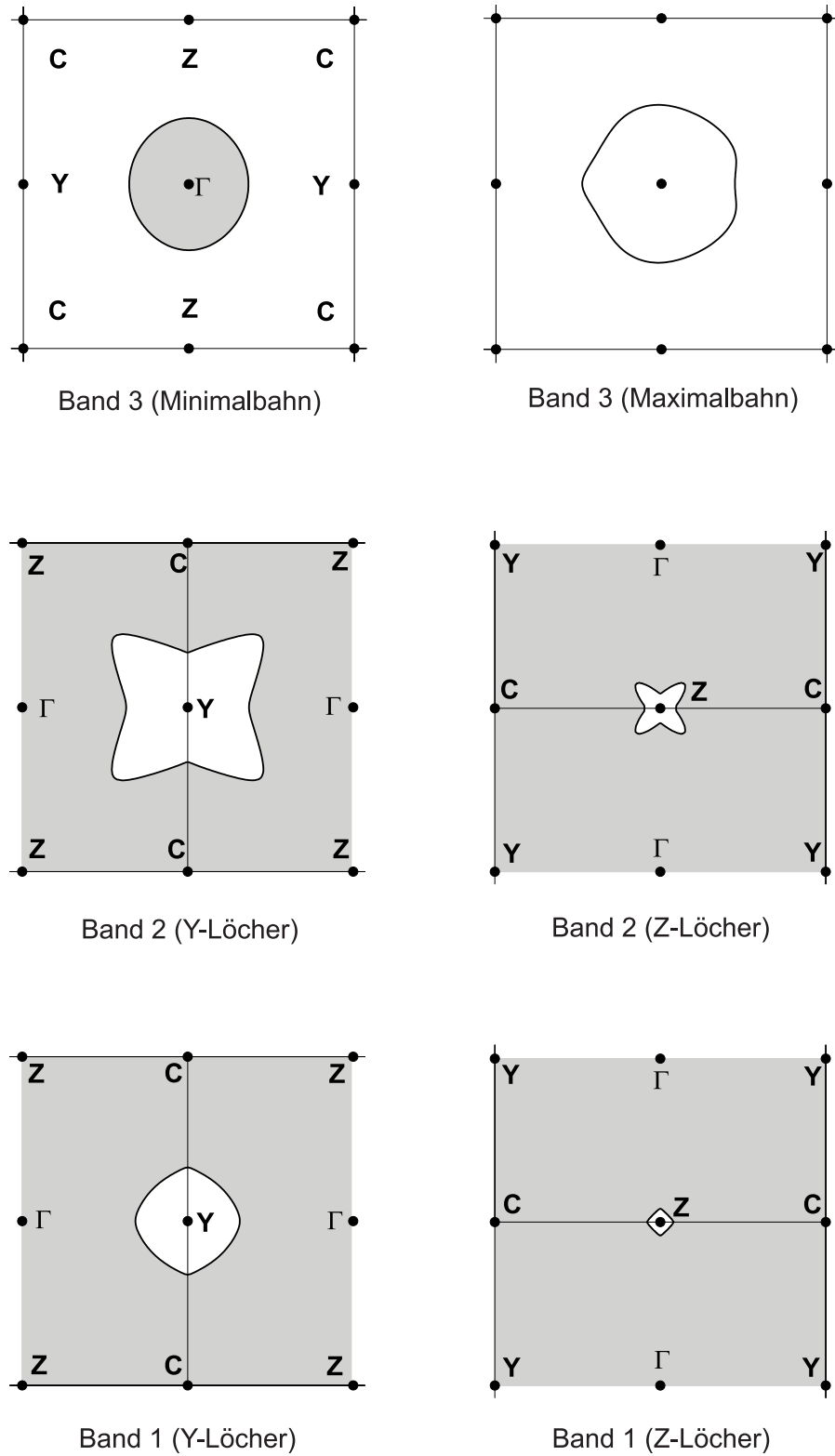


Abbildung 6.9: Schnitte durch den Fermikörper senkrecht zur \mathbf{a} -Achse nach [Horny 1997]: Besetzte Zustände sind grau schattiert.

6.4 Oberflächenstrukturen

Im Verlauf der Arbeit werden zwei Kristalloberflächen von MoO_2 mittels LEED und STM charakterisiert. Die atomare Ordnung dieser beiden Ebenen, der (100)- und der (10-1)-Ebene, soll im Folgenden vorgestellt werden.

6.4.1 Die $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

In Abb. 6.10 ist die Aufsicht auf die $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche dargestellt. Es sind nur die obersten Atomlagen bis zur Tiefe $a/3$ berücksichtigt. Die unterschiedliche Größe der Sauerstoffatome verdeutlicht ihren Abstand von der Oberfläche. Je tiefer die Atome unter der Oberfläche liegen, desto kleiner ist ihr Symbol dargestellt. Alle Molybdänatome liegen in der gleichen Ebene, sie sind in einem innenzentriertes Rechteckgitter angeordnet. Auch Sauerstoffatome gleichen Typs liegen in einer Ebene, sie bilden in c -Richtung Zick-Zack-Ketten. Sauerstoffatome unterschiedlichen Typs dagegen liegen in verschiedenen Ebenen. Die Oberflächenelementarzelle ist mit dünnen Linien markiert. Sie ist rechteckig und wird aufgespannt durch die Einheitsvektoren \mathbf{b} und \mathbf{c} , die Gitterparameter betragen $b = 4.86 \text{ \AA}$ und $c = 5.63 \text{ \AA}$. Die wichtigsten Atomabstände der Struktur sind Abb. 6.10 zu entnehmen.

Abb. 6.11 zeigt eine Seitenansicht der $\text{MoO}_2(100)$ -Ebene. Diese Darstellung entspricht der Aufsicht auf die $\text{MoO}_2(010)$ -Ebene. Reine Molybdän- und Sauerstofflagen wechseln sich ab. Auf eine Molybdänlage folgen jeweils zwei Lagen Sauerstoff gleichen Typs. Der Typ der Sauerstoffatome wechselt nach jeder Molybdänlage. Es finden sich zwei leicht unterschiedliche Abstände benachbarter Molybdänlagen, je nach Typ des zwischen liegenden Sauerstoffs. Auch der Abstand zweier Sauerstofflagen gleichen Typs ist abhängig von selbigem. Die genauen Abstände der Lagen zueinander sind Abb. 6.11 zu entnehmen.

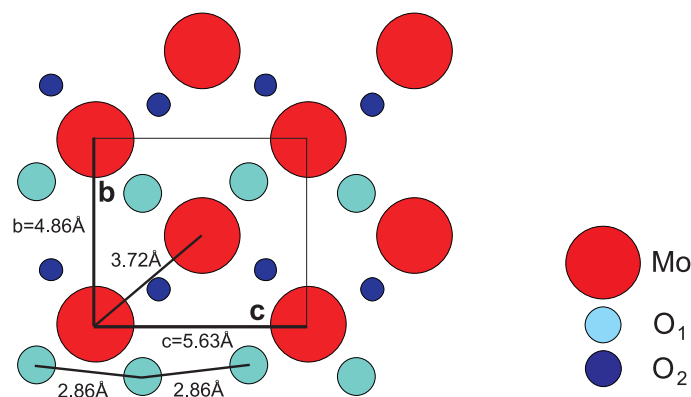


Abbildung 6.10: Aufsicht auf $\text{MoO}_2(100)$ -Ebene: Je tiefer die Sauerstoffatome unter der Oberfläche liegen, desto kleiner ist ihr Symbol dargestellt. Die Elementarzelle ist mit dünnen Linien eingezeichnet, mit dicken Linien sind einige Atomabstände markiert.

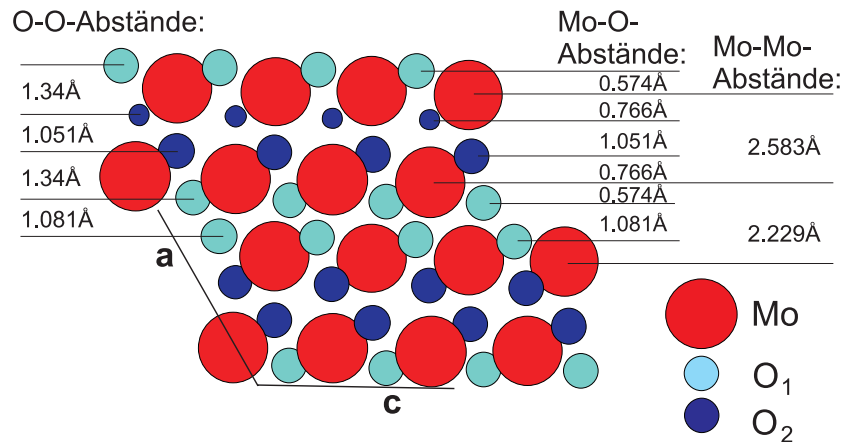


Abbildung 6.11: Seitenansicht der $\text{MoO}_2(100)$ -Ebene, welche der Aufsicht auf die (010) -Ebene entspricht: Die in Abb. 6.10 eingeführte Größenvariation der Sauerstoffsymbole in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche ist für die dort dargestellte Schicht beibehalten.

6.4.2 Die $\text{MoO}_2(10\bar{1})$ -Oberfläche

Abb. 6.12 zeigt die Aufsicht auf die $\text{MoO}_2(10\bar{1})$ -Ebene. Es sind nur die obersten Atomlagen bis zur Tiefe $\mathbf{a}/2$ dargestellt. Die rechteckige Elementarzelle ist mit dünnen Linien markiert, sie wird aufgespannt durch die Vektoren \mathbf{b} und $\mathbf{a} + \mathbf{c}$. Die Gitterparameter betragen $b = 4.86 \text{ \AA}$ und $|\mathbf{a} + \mathbf{c}| = 5.54 \text{ \AA}$. Zur Darstellung des Abstands der Atome von der Oberfläche sind wieder unterschiedliche Symbolgrößen verwendet. Je kleiner das Symbol, desto tiefer liegt das dargestellte Atom unter der Oberfläche. Die Molybdänatome einer Ebene bilden ein einfaches Rechteckgitter. Die nächste, etwas tiefer liegende Lage von Molybdänatomen ist um

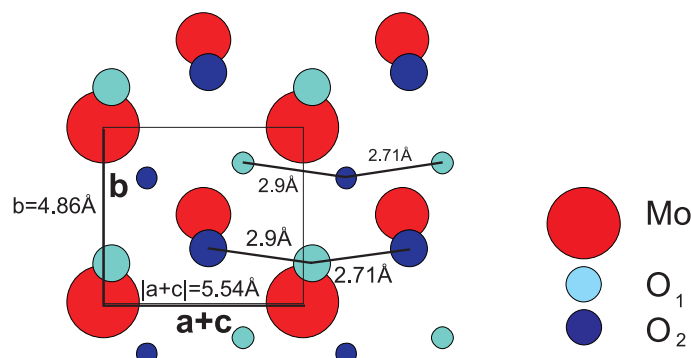


Abbildung 6.12: Aufsicht auf $\text{MoO}_2(10\bar{1})$ -Ebene: Je tiefer die Atome eines Elements unter der Oberfläche liegen, desto kleiner ist ihr Symbol.

den Vektor $(\mathbf{b} + (\mathbf{a} + \mathbf{c}))/2$ bezüglich der vorherigen verschoben. Sauerstoffatome abwechselnden Typs bilden in $(\mathbf{a} + \mathbf{c})$ -Richtung Zick-Zack-Ketten aus.

Abb. 6.13 zeigt die Seitenansicht der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Ebene, die Darstellung entspricht der Aufsicht auf die (010) -Ebene. Es findet sich eine Aufeinanderfolge von Molybdän- und Sauerstoffschichten. Im Gegensatz zur $\text{MoO}_2(100)$ -Ebene liegen die Atome einer Schicht jedoch nicht exakt in der selben Ebene. Im Fall der Mo-Schichten ist dies eine Folge der Mo-Mo-Dimerisierung in \mathbf{a} -Richtung. Die Atome einer Mo-Schicht weisen in Richtung senkrecht zur Oberfläche einen Abstand von 0.341 \AA auf, die einer O-Schicht einen Abstand von 0.142 \AA . Auf eine Molybdänschicht folgen zwei Sauerstoffschichten mit Sauerstoffatomen beiden Typs. Die Abstände aller Schichten zueinander sind in Abb. 6.13 aufgeführt.

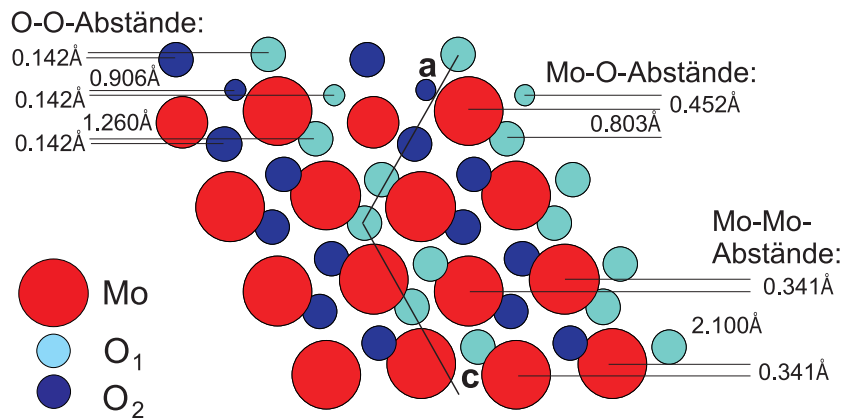


Abbildung 6.13: Seitenansicht der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Ebene, welche der Aufsicht auf die (010) -Ebene entspricht. Die in Abb. 6.12 eingeführte Größenvariation der Symbole eines Elements in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche ist für die dort dargestellte Schicht beibehalten.

7 Präparation und Charakterisierung der MoO₂-Einkristalloberflächen

7.1 Herstellung und Charakterisierung der Einkristalle

Die Einkristalle wurden im Probenlabor des Lehrstuhls mittels chemischen Transports gezüchtet [Paulin 1996]. Hierbei wird ein Gemisch der Ausgangssubstanz und des Transportmittels in einem evakuierten Quarzrohr eingeschlossen. Als Ausgangssubstanz wird die gewünschte Verbindung, d.h. hochreines MoO₂-Pulver, verwendet. Als Transportmittel dient in diesem Fall TeCl₄. Über der Länge des Quarzrohres wird ein linearer Temperaturgradient erzeugt, der den Transport durch thermische Konvektion und Diffusion ermöglicht. Die pulverförmige Ausgangssubstanz wird vom gasförmigen Transportmittel reversibel aufgenommen, in die energetisch günstigste Temperaturzone transportiert und dort wieder abgeschieden. Bei der Abscheidung kommt es zum Wachstum von Einkristallen.

Zur Präparation von MoO₂-Einkristallen hat sich die beschriebene Methode als sehr erfolgreich erwiesen. Einkristalle einer Größe von bis zu 5 mm × 5 mm × 5 mm konnten gezüchtet werden. Die Phasenreinheit wurde mittels Röntgendiffraktionsmessungen an gepulverten Einkristallen untersucht, wobei keinerlei Fremdphasen nachgewiesen werden konnten. Die Oberflächen der MoO₂-Einkristalle erreichen eine maximale Größe von etwa 3 mm × 3 mm und sind im Allgemeinen sehr glatt und spiegelnd. Die Orientierung der Kristalloberflächen wird erschwert durch die monokline Kristallstruktur von MoO₂, deren Gitterparameter sich nur geringfügig unterscheiden (siehe Kap. 6.2). Eine Untersuchung mit der am Lehrstuhl vorhandenen Laue-Kamera liefert daher nicht immer eindeutige Ergebnisse. Zur Bestimmung der Orientierung wurden daher zusätzlich Röntgendiffraktionsmessungen an einem Vierkreis-Goniometer durchgeführt [Hanss 2002].

7.2 *In situ* - Präparation von atomar sauberen Oberflächen

Die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden, die Photoemissionsspektroskopie und die Rastertunnelmikroskopie, zeichnen sich durch eine starke Oberflächenempfindlichkeit aus. Die untersuchten Kristalloberflächen müssen daher auf atomarer Skala frei von Verunreinigungen und Adsorbaten sein. Eine *in situ* - Reinigung der Kristalle im Ultrahochvakuum ist zwingend erforderlich. Die Qualitäts-

Kontrolle der Oberflächen erfolgt durch Streuung niederenergetischer Elektronen (LEED). Nur eine saubere und atomar geordnete Oberfläche erzeugt ein LEED-Pattern. Die genaue Untersuchung auf makroskopische Verunreinigungen, Defekte oder Rekonstruktionen erfolgt durch Rastertunnelmikroskopie. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen durch XPS wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Photoemissionsmessungen an MoO₂-Einkristallen wurden bereits im Rahmen einer früher am Lehrstuhl realisierten Arbeit durchgeführt [Goering 1996]. Die Präparation der natürlich gewachsenen, spiegelnden Oberflächen erfolgte durch *in situ* - Heizen der Proben unter Sauerstoffatmosphäre. Auf diese Weise konnten LEED-Bilder von guter Qualität erreicht werden, STM-Untersuchungen wurden jedoch nicht durchgeführt. Die Reinigung von wie gewachsenen, spiegelnden Kristalloberflächen durch Ausheizen hat sich auch bei der Präparation weiterer Übergangsmetalloxide bewährt, wobei die genauen Parameter wie Temperatur, Heizdauer und Sauerstoffpartialdruck von Material zu Material variieren [Goering 1997a] [Schramme 2000] [Preisinger 2004]. An V₂O₃ konnte an den entsprechend geheizten Oberflächen mittels STM erstmals die atomare Struktur der Kristalloberfläche abgebildet werden [Preisinger 2004]. Auch die Auswirkung von Ionenstrahlablation (Sputtern) auf die atomare Ordnung der Oberfläche wurde untersucht. Beim Sputtern werden Ar⁺-Ionen auf die Kristalloberfläche beschleunigt und tragen Verunreinigungen und die obersten Kristallschichten ab. Zur Rekristallisation wird die Probe anschließend ausgeheizt. Bei V₂O₃ konnte mittels STM nach dem Sputtern eine im Gegensatz zur nur geheizten Oberfläche veränderten atomare Struktur nachgewiesen werden.

Auf Grund der positiven Erfahrungen mit dem Reinigen von natürlich gewachsenen, spiegelnden Kristalloberflächen *in situ* durch Heizen wurde die Methode auch zur Präparation der in dieser Arbeit untersuchten MoO₂-Einkristalloberflächen gewählt. Die Heizbedingungen wurden variiert, um die optimalen Parameter zur Präparation einer auf atomarer Skala sauberen Oberfläche zu finden. So wurde bei unterschiedlichen Temperaturen mit und ohne Sauerstoffatmosphäre geheizt. Es zeigte sich, dass eine auf atomarer Skala saubere, nicht rekonstruierte Oberfläche durch Heizen ohne Sauerstoffzugabe erreicht wird. Die Probe wird für einige Minuten auf ca. 750°C erhitzt. Die Oberfläche zeigt ein LEED-Pattern von hoher Qualität und die atomare Struktur der Oberfläche kann mittels STM abgebildet werden. Langes Heizen bei hohen Temperaturen verändert die Oberflächenstruktur und führt zu Rekonstruktionen. An der MoO₂(100)-Oberfläche kann eine (4 × 1)-Rekonstruktion sowohl anhand der LEED-Bilder als auch durch STM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Heizen der MoO₂(100) (4 × 1)-Oberfläche unter Sauerstoffatmosphäre ändert die atomare Struktur nicht, die Rekonstruktion bleibt bestehen. Allerdings sind LEED-Pattern und STM-Aufnahmen von schlechterer Qualität. Durch kurzes Sputtern der Oberfläche und anschließendes Heizen ist eine Wiederherstellung der ursprünglichen, unrekonstruierten Struktur der MoO₂(100)-Oberfläche möglich, allerdings weist die Oberfläche nach dem

Sputtern viele Defekte auf. Langes Sputtern bei hohen Ionenenergien erzeugt erneut eine Rekonstruktion, in diesem Fall wird eine (2×1) -Rekonstruktion beobachtet. Eine ausführliche Diskussion der beobachteten Oberflächenstrukturen, der LEED-Pattern und STM-Aufnahmen erfolgt in Kap. 9.

8 Volumenartiges Verhalten

Die Reinigung der sehr glatten, spiegelnden Einkristalloberflächen von MoO_2 erfolgte durch zehnminütiges Heizen der Proben *in situ* bei einer Temperatur von etwa 750°C . Bei den am Synchrotron durchgeführten Photoemissionsmessungen betrug die Probentemperatur $T = 30\text{ K}$. Alle übrigen Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

8.1 Streuung niederenergetischer Elektronen

8.1.1 LEED an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

Abbildung 8.1 zeigt das LEED-Bild der (100) -Oberfläche von MoO_2 , aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 70 eV . Die LEED-Reflexe sind in einer rechteckigen Gitterstruktur angeordnet, die entsprechende reziproke Elementarzelle ist in Abb. 8.1 markiert. Eine quantitative Analyse der Rechteckstruktur ergibt die

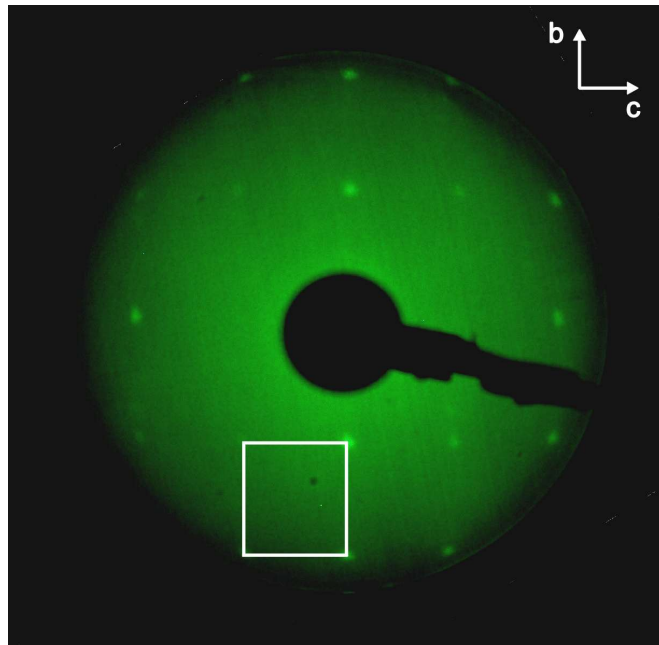


Abbildung 8.1: LEED-Bild der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Die reziproke Elementarzelle ist markiert. $E = 70\text{ eV}$

Gitterkonstanten $b_{LEED} = 5.0 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ und $c_{LEED} = 5.9 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$. Die angegebenen Fehler ergeben sich zum einen aus der Statistik mehrerer Messungen, zum anderen wird eine Unsicherheit bezüglich der Parameter des LEED-Experiments berücksichtigt.

Die aus dem LEED-Bild bestimmte Symmetrie und die Gitterparameter stimmen im Rahmen des Fehlers gut mit der durch die Kristallstruktur vorgegebenen Ordnung der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche überein. Die auf Grund der Kristallstruktur erwartete rechteckige Elementarzelle mit den Gitterparametern $b = 4.86 \text{ \AA}$ und $c = 5.63 \text{ \AA}$ ist in Abb. 6.10 dargestellt. Nicht nur der stärkere Streupartner Molybdän sondern auch die Sauerstoffatome tragen zur Streuung bei.

Es kann also von einer atomar geordneten, sehr sauberen Oberfläche ausgegangen werden, deren Ordnung der Volumenstruktur von MoO_2 entspricht und die keine Rekonstruktion aufweist.

8.1.2 LEED an der $\text{MoO}_2(10-1)$ -Oberfläche

In Abbildung 8.2 ist das LEED-Bild der $\text{MoO}_2(10-1)$ -Oberfläche gezeigt, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 90 eV. Trotz gleicher Heizprozedur sind die LEED-Reflexe der $(10-1)$ -Oberfläche lichtschwächer und weniger kontrastreich als die in Abb. 8.1 gezeigten Reflexe der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Dies lässt auf eine geringere Qualität der Oberfläche, bedingt z.B. durch eine größere Rauigkeit

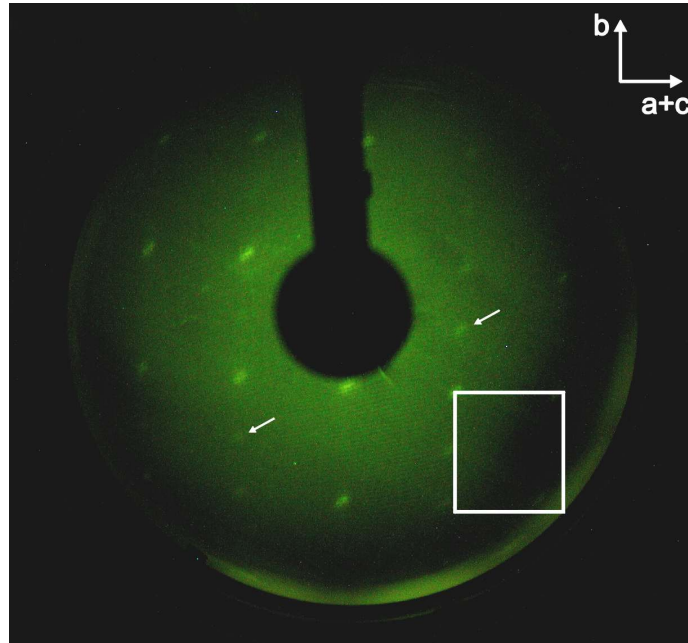


Abbildung 8.2: LEED-Bild der $\text{MoO}_2(10-1)$ -Fläche: Die reziproke Elementarzelle ist markiert. Die Pfeile kennzeichnen lichtschwache Reflexe einer (2×1) -Rekonstruktion. $E = 90 \text{ eV}$

oder höhere Defektdichte, schließen. Eine Verunreinigung der Oberfläche scheint unwahrscheinlich, da auch durch weiteres Heizen die Qualität des LEED-Bildes nicht erhöht werden kann. Jedoch wurden keine XPS-Messungen durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu prüfen.

Die LEED-Reflexe bilden eine rechteckige Gitterstruktur, die reziproke Elementarzelle ist in der Abb. 8.2 gekennzeichnet. Auch die auf Grund der Kristallstruktur von MoO_2 erwartete Oberflächenordnung weist rechteckförmige Symmetrie auf (siehe Abb. 6.12). Eine Bestimmung der Gitterparameter mit Hilfe der LEED-Reflexe, wie sie in Kap. 8.1.1 für die (100)-Oberfläche durchgeführt wurde, ist in diesem Fall nicht möglich. Die benötigten Parameter des LEED-Experiments, z.B. der Abstand der Probe zum Schirm, sind unbekannt. Die LEED-Messungen an der (10-1)-Oberfläche wurden in der ARUPS-Kammer am Synchrotron ASTRID durchgeführt, die nicht mit dem verwendeten Probenhalter vermessen werden konnte. Es kann daher nur das Verhältnis der Seitenlängen der beobachteten Rechteckstruktur diskutiert werden. Die Gitterparameter der (10-1)-Ebene des MoO_2 -Kristalls betragen $b = 4.86 \text{ \AA}$ und $|\mathbf{a} + \mathbf{c}| = 5.54 \text{ \AA}$. Das erwartete Verhältnis der Seitenlängen des Rechtecks beträgt damit 1.14. Die LEED-Reflexe ergeben ein Seitenverhältnis von 1.16 ± 0.1 , was nahezu exakt mit den Erwartungen übereinstimmt.

In Abb. 8.2 sind einige zusätzliche Reflexe schwach zu erkennen. Diese sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Es scheint sich hierbei um die ersten Anzeichen einer (2×1) -Rekonstruktion der Oberfläche zu handeln. In Kap. 9 wird auf Veränderungen der Oberflächenstruktur im Vergleich zur Volumenstruktur des Kristalls unter verschiedenen Präparationsbedingungen genauer eingegangen.

Zusammenfassend kann von einer atomar geordneten Oberfläche ausgegangen werden, die allerdings eine geringere Qualität aufweist als die ebenfalls untersuchte $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Die Symmetrie der LEED-Reflexe entspricht, bis auf eine ganz schwache (2×1) -Rekonstruktion, der auf Grund der Gitterstruktur von MoO_2 für die (10-1)-Oberfläche erwarteten Ordnung.

8.2 Rastertunnelmikroskopie

Zur Bestimmung der Ordnung der Oberflächenatome von MoO_2 auf atomarer Skala wurde die Oberflächenstruktur mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht.

Die Messungen wurden im *Constant Current Mode* durchgeführt (siehe Kap. 3.2.2). Zur Korrektur von Untergrundeffekten erfolgte die Subtraktion einer x - y -Ebene von den STM-Aufnahmen. Die Ebene wird durch die mittlere Steigung in x - und y -Richtung festgelegt, bestimmt jeweils durch linearen Fit der Daten. Bei manchen Bildern wurde zusätzlich eine konstante Steigung pro Bildzeile abgezogen, ebenfalls bestimmt durch linearen Fit. Die Untergrundkorrektur bedingt keine Stauchung oder Streckung des Bildes. Da keine Erfahrungswerte für

die Tunnelparameter vorlagen, wurde als Startpunkt eine Tunnelspannung von $U = -1$ V und ein Tunnelstrom von $I = 0.2$ nA gewählt. Diese Parameter wurden im Laufe der Messungen angepasst, um eine optimale Bildqualität zu erzielen.

8.2.1 STM an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

Abb. 8.3 zeigt einen $1200 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ großen Ausschnitt der (100)-Oberfläche von MoO_2 .

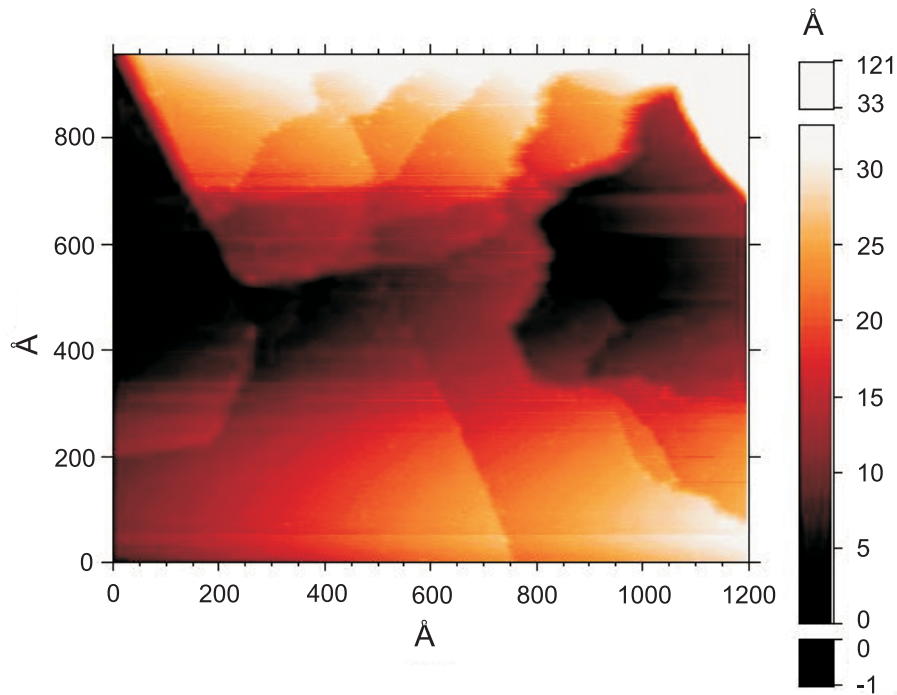


Abbildung 8.3: Großflächige STM-Aufnahme der (100)-Oberfläche von MoO_2 : Es sind sehr flache Stufenebenen unterschiedlicher Größe zu erkennen, welche kaum Kontaminationen aufweisen. Tunnelparameter: $U = -1$ V, $I = 0.2$ nA

Die Oberfläche wird durch Stufenebenen unterschiedlicher Größe gebildet. Die Ausdehnung der Stufen variiert zwischen kleinen Terrassen mit einer Fläche von $\approx 5000 \text{ \AA}^2$ und großen Terrassen von mehr als 300000 \AA^2 . Die Höhenvariation über den gesamten dargestellten Bereich beträgt 120 \AA , die Höhe der einzelnen Stufen liegt zwischen 3 \AA und 15 \AA . Die einzelnen Stufenflächen sind sehr flach und weisen kaum Kontaminationen auf.

Die Kristallstruktur von MoO_2 ist in $[100]$ -Richtung durch die Aufeinanderfolge von zwei reinen Sauerstofflagen und einer reinen Molybdänlage charakterisiert (siehe Abb. 6.11). Drei chemisch inäquivalente Oberflächenabschlüsse sind

daher möglich. Der Abschluss durch zwei Sauerstofflagen (O/O/Mo) oder durch eine Molybdänlage (Mo/O/O) führt zu einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche, was eine polare Oberfläche bedingt. Der Abschluss durch eine einzige Sauerstofflage (O/Mo/O) weist kein Dipolmoment auf, die so gebildete Oberfläche ist nicht polar. Polare Oberflächen neigen zu Instabilitäten und gestörter Struktur [Tasker 1979] [Noguera 2000]. Der Kristall versucht, die durch das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche bedingte hohe Oberflächenenergie durch Kompensation der Ladungen in der Oberflächenschicht zu verkleinern. Die Kompensation kann durch Änderung der elektronischen Struktur oder der Stöchiometrie bewerkstelligt werden.

Der in Abb. 8.4 gezeigte Bereich von $75 \text{ \AA} \times 75 \text{ \AA}$ ist auf einer der sehr flachen Stufenebenen aufgenommen. Die maximale Höhenvariation beträgt 1.63 \AA . Es sind helle Spots atomarer Größe zu erkennen, welche im gesamten dargestellten Bereich in einer schiefwinkligen Gitterstruktur mit ungleich langen Gittervektoren angeordnet sind. Die Oberflächenordnung ist stark gestört.

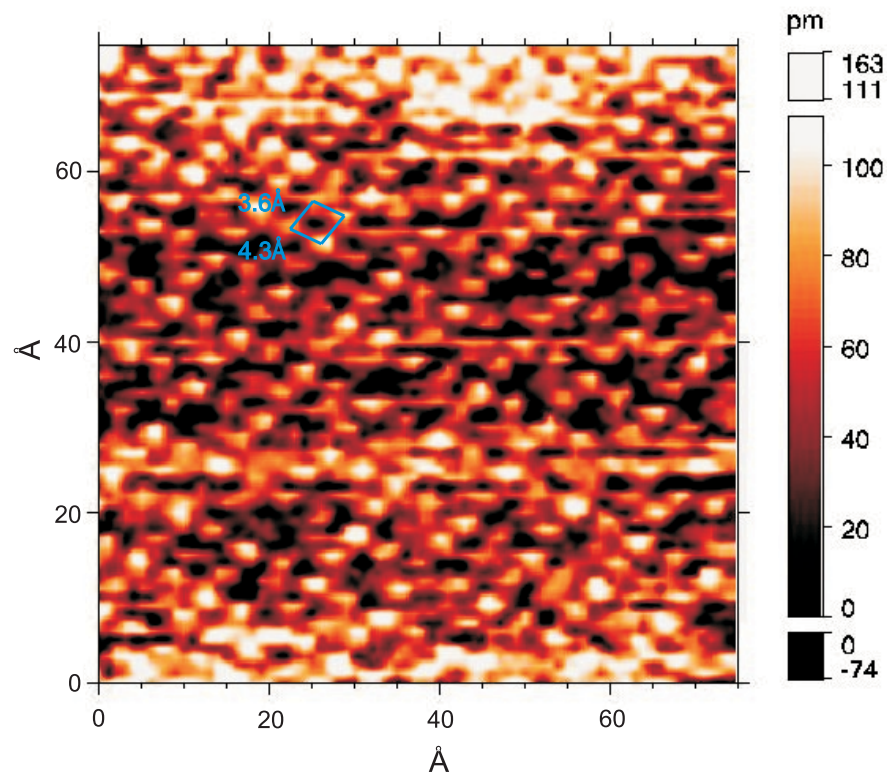


Abbildung 8.4: Hochaufgelöste STM-Aufnahme der (100)-Oberfläche von MoO₂: Es sind helle Spots atomarer Größe zu erkennen, welche in einer schiefwinkligen Gitterstruktur mit unterschiedlich langen Gittervektoren angeordnet sind. Die Elementarzelle ist eingezeichnet. Tunnelparameter: $U = -0.6 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$

Manche der hellen Spots sind sehr deutlich ausgeprägt, andere dagegen sind kaum zu erkennen oder fehlen ganz.

Auf Grund der vielen Störstellen in Abb. 8.4 ist es wahrscheinlich, dass die (100)-Oberfläche von MoO_2 polar ist und daher entweder durch zwei Sauerstofflagen (O/O/Mo) oder eine Molybdänlage (Mo/O/O) abgeschlossen wird. Eine zweifelsfreie Identifikation des Oberflächenabschlusses ist jedoch allein durch STM-Aufnahmen nicht möglich. Erst eine theoretische Behandlung kann Informationen über den energetisch günstigsten Oberflächenabschluss liefern sowie den atomaren Charakter und Ladungs- und Bindungsverhältnisse der mit dem STM beobachteten hellen Spots bestimmen. Derartige Rechnungen wurden bisher nicht für die Oberflächen von MoO_2 durchgeführt¹. Alle im Weiteren diskutierten Modelle der Oberfläche sind daher nur mögliche Szenarien. Sie beschreiben gut die vorgestellten experimentellen Ergebnisse und stellen eine denkbare Anordnung der Oberflächenatome dar, beruhen aber nicht auf einer theoretischen Behandlung.

Bei der Diskussion der mittels STM bestimmten Oberflächenstrukturen muss immer berücksichtigt werden, dass das STM in Abhängigkeit vom Ort die Zustandsdichte am Fermi-niveau bestimmt. Die Hybridisierung zwischen Sauerstoff- und Molybdänzuständen beim MoO_2 (siehe Abb. 6.4) führt dazu, dass das STM-Bild von der Überlagerung beider partieller Zustandsdichten bestimmt wird. Ein heller Spot im STM-Bild entspricht nicht notwendigerweise einem einzelnen Atom, sondern die gesamte Zustandsdichte weist an dieser Stelle ein Maximum auf. Dieses Maximum kann auch durch eine Überlagerung der Zustandsdichten mehrerer Atome erzeugt sein (siehe z.B. [Czekaj 2003a] [Czekaj 2003b]).

Die mittels STM beobachtete Anordnung der hellen Spots liefert eine schiefwinklige Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $3.7 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ und $4.3 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ sowie den Winkeln $78^\circ \pm 4^\circ$ und $102^\circ \pm 4^\circ$. Die Elementarzelle ist in Abb. 8.4 eingezeichnet. Die angegebenen Fehler sind statistischer Natur. Die in Abb. 8.4 gezeigte Oberflächenstruktur konnte mehrfach beobachtet werden, der Fehler gibt die mittlere Variation der Gitterparameter aller dieser Messungen wieder. Systematische Fehler können ausgeschlossen werden. Zum einen ist das STM sehr gut geeicht. Dies wurde durch eine Untersuchung der Si(111) (7×7)-Oberfläche geprüft. Zum anderen sind Drifteffekte vernachlässigbar klein, was durch unterschiedlichen Einbau der MoO_2 (100)-Oberfläche ins STM untersucht wurde.

Ein schiefwinkliges Gitter, dessen Gitterkonstanten und Winkel ähnlich den

¹Clusterrechnungen der Oberflächenordnung von Übergangsmetalloxiden existieren unter anderem von I. Czekaj *et al.*, z.B. für die V_2O_3 (0001)-Oberfläche [Czekaj 2003a] [Czekaj 2003b].

mittels STM beobachteten Größen sind, wird bei Aufsicht auf die $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche durch die Molybdänplätze gebildet. Die auf Grund der Kristallstruktur von MoO_2 erwartete Ordnung der Molybdänplätze ist in Abb. 8.5 dargestellt. Es findet sich eine schiefwinklige Zelle mit den Seitenlängen 3.77 \AA und 3.66 \AA sowie den Winkeln 81.6° , 96.5° und 100.4° . Näherungsweise wird das Molybdängitter durch die Vektoren $\mathbf{u} \approx 1/2 \cdot (\mathbf{b} - \mathbf{c})$ und $\mathbf{v} \approx 1/2 \cdot (\mathbf{b} + \mathbf{c})$ aufgespannt.

Die im STM-Bild ermittelten Winkel der Elementarzelle stimmen im Rahmen des Fehlers mit den Winkeln des Mo-Gitters überein. Auch einer der experimentell bestimmten Einheitsvektoren ist in nahezu perfekter Übereinstimmung mit der Seitenlänge des Mo-Gitters. Der andere mittels STM bestimmte Einheitsvektor ist um etwa 16% größer als das Gitter der Mo-Plätze erwarten lässt. Die mittels STM beobachtete Oberflächenstruktur kann durch ein in $[011]$ - oder $[01\bar{1}]$ -Richtung gestrecktes Mo-Gitter beschrieben werden, die Länge einer Seite nimmt dann um den Faktor $1/6$ zu. Diese Streckung des Gitters lässt sich durch Verschwinden jeder siebten Zelle des Mo-Gitters in $[011]$ - oder $[01\bar{1}]$ -Richtung und anschließender Aufweitung der gesamten Oberflächenstruktur in diese Richtung erklären. Die neue Oberflächenelementarzelle wird durch die Vektoren $\mathbf{u}_{rek} = \mathbf{u}$ und $\mathbf{v}_{rek} = 7 \cdot \mathbf{v}$ bzw. $\mathbf{u}_{rek} = 7 \cdot \mathbf{u}$ und $\mathbf{v}_{rek} = \mathbf{v}$ aufgespannt, je nachdem ob die Aufweitung in $[011]$ - oder $[01\bar{1}]$ -Richtung erfolgt. Das beschriebene Szenario entspricht in Dehnungsrichtung einer Zunahme der Gitterkonstante um 0.6 \AA auf 4.3 \AA . Die Größe der zweiten Gitterkonstante und die Winkel der Elementarzelle bleiben unverändert. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Die Aufweitung der Oberflächenstruktur kann zum einen durch Ablösung von Atomen hervorgerufen sein, bedingt zum Beispiel durch eine Polarität der Oberfläche. Eine polare und daher instabile Oberfläche ist bestrebt, die das Dipolmoment erzeugende Ladung zu kompensieren. Eine Möglichkeit

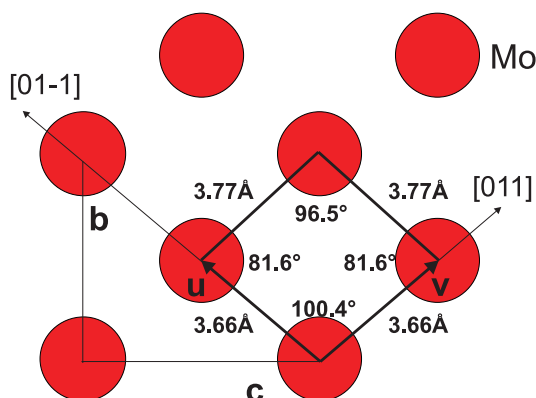


Abbildung 8.5: Aus der Volumenstruktur von MoO_2 folgende Ordnung der Mo-Plätze bei Aufsicht auf die (100) -Ebene

besteht in der Verringerung der atomaren Dichte der äußersten Schichten durch Ablösung einzelner Atome [Noguera 2000]. Eine Rekonstruktion der Oberfläche oder statistisch verteilte Fehlstellen sind die Folge. Andererseits kann die vergrößerte Oberflächen-elementarzelle im STM-Bild auch durch eine räumliche Modulation der elektronischen Zustandsdichte der Oberfläche, eine sogenannte Ladungsdichtewelle, hervorgerufen sein. Eine Rekonstruktion der Oberfläche kann zu einer solchen Umordnung der Ladungen führen. Die Periodizität der Ladungsdichtewelle muss nicht mit der Kristallstruktur übereinstimmen, es sind auch inkommensurable Ladungsdichtewellen möglich. Das STM-Bild stellt die modulierte, elektronische Zustandsdichte dar.

Die starke Störung der Oberfläche in Abb. 8.4 deutet darauf hin, dass die Aufweitung der Oberflächenstruktur durch die Ablösung von Atomen hervorgerufen wird. Eine Ladungsdichtewelle würde nur bei hoher Kohärenz zu einem Energiegewinn führen und ist im betrachteten Fall daher unwahrscheinlich. Eine Ablösung von Atomen von der Oberfläche wird z.B. auch an VO_2 beobachtet [Goering 1997a]. Die mittels LEED beobachtete Rekonstruktion wird hier einer Desorption von Sauerstoffatomen zugeschrieben.

Die Ablösung von Atomen kann sowohl statistisch als auch geordnet erfolgen, eine Unterscheidung ist nicht möglich. Welche Atomart bei der in dieser Arbeit untersuchten $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bevorzugt abgegeben wird, ist vor allem durch den Abschluss der Oberfläche festgelegt. Auf Grund der starken Störung der Oberflächenordnung wurde ein polarer Abschluss ((Mo/O/O) oder (O/O/Mo)) favorisiert. Die Ähnlichkeit der mittels STM beobachteten Oberflächenstruktur mit der Ordnung der Mo-Plätze der (100)-Oberfläche deutet auf einen Molybdänabschluss (Mo/O/O) und die Ablösung von Mo-Atomen hin. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch ein Sauerstoffabschluss (O/O/Mo) durch Überlagerung der Zustandsdichten mehrerer Atome eine an den Mo-Plätzen maximale Zustandsdichte erzeugt.

Die in Abb. 8.4 beobachtete Struktur hat zwar eine vergrößerte Elementarzelle, was auf eine Ablösung von einzelnen Atomen der Oberfläche hindeutet, weist aber dennoch viele Fehlstellen und eine stark variierende Ausprägung der Strukturen auf. Es scheint, als sei der Prozess der Ladungskompensation noch nicht abgeschlossen. Die Dichte der Oberflächenatome ist zwar verringert, das Dipolmoment ist dadurch aber wahrscheinlich nicht vollständig kompensiert. Die Oberfläche scheint sich noch nicht in ihrem Gleichgewichtszustand zu befinden. Die Ablösung weiterer Atome und eine entsprechende Umordnung der auf der Oberfläche verbleibenden Atome sind zu erwarten.

Auch der in Abb. 8.6 dargestellte Bereich von $75 \text{ \AA} \times 75 \text{ \AA}$ liegt auf einer sehr flachen Stufenebenen der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Die Aufnahme wurde etwa eine Stunde nach Abb. 8.4 aufgenommen. Die Oberfläche wurde zwischen den beiden Aufnahmen in keiner Weise verändert. Alle Änderungen der Oberflächenstruktur zeugen von der Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustands des Systems bei

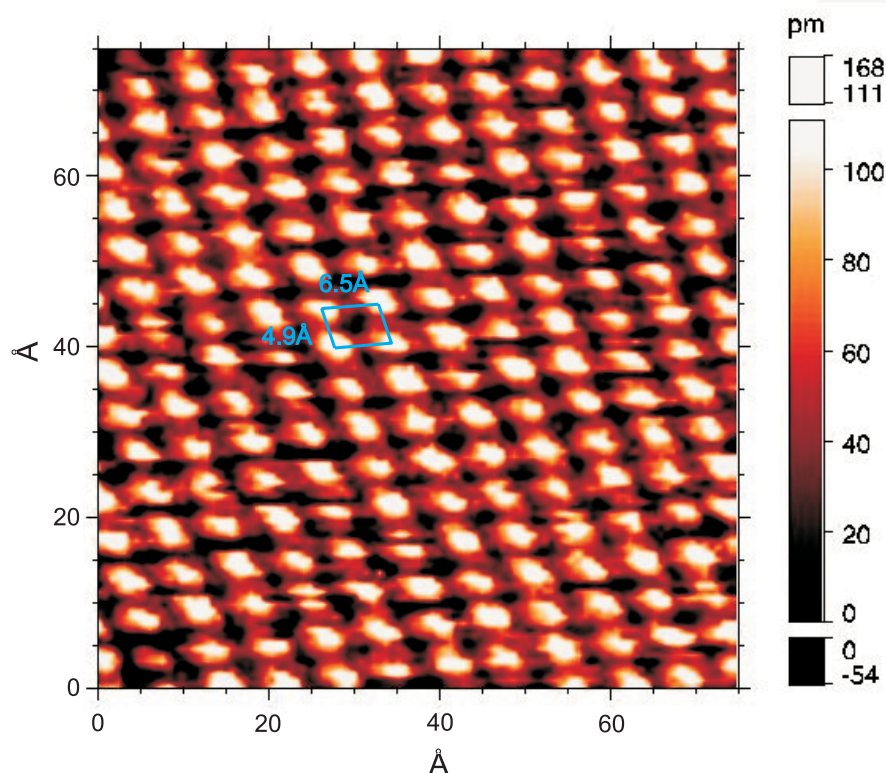


Abbildung 8.6: Hochaufgelöste STM-Aufnahme, welche in einer schiefwinkligen Gitterstruktur angeordnete helle Spots atomarer Größe zeigt: Die Elementarzelle und die Gitterparameter sind eingezeichnet. Tunnelparameter: $U = -0.6 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$

Raumtemperatur.

Die STM-Aufnahme zeigt eine sehr regelmäßige Struktur der Oberfläche, bestehend aus nahezu kreisförmigen hellen Punkten atomarer Größe, welche in einem schiefwinkligen Gitter mit unterschiedlich langen Gittervektoren angeordnet sind. Es sind keinerlei Fehlstellen zu erkennen, alle Spots sind gleich deutlich ausgeprägt. Die im Zusammenhang mit Abb. 8.4 diskutierte Ladungskompensation, bedingt durch eine Polarität der Oberfläche, scheint abgeschlossen zu sein. Die Oberfläche ist ungestört und langreichweitig geordnet. Es findet sich eine schiefwinklige Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $4.9 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$ und $6.5 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$ sowie den Winkeln $80^\circ \pm 4^\circ$ und $100^\circ \pm 4^\circ$. Die angegebenen Fehler sind statistischer Natur und geben Auskunft über die mittlere Abweichung der Gitterparameter bei mehreren Messungen. Die Elementarzelle ist in Abb. 8.6 eingezeichnet.

Die Struktur kann erklärt werden unter Berücksichtigung der in Abb. 8.4 beobachteten Ordnung. Die Oberfläche in Abb. 8.4 ist noch stark gestört. Um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, ist die Ablösung weiterer Atome aus der Oberfläche oder die Umordnung der Oberflächenatome wahrscheinlich.

Beide mögliche Mechanismen verändern die elektronische Zustandsdichte und damit das STM-Bild. Die in Abb. 8.6 beobachtete Oberflächenstruktur ergibt sich, falls jeder zweite helle Punkt aus Abb. 8.4 verschwindet. Abb. 8.7 soll den Zusammenhang zwischen den Oberflächenstrukturen aus Abb. 8.4 und Abb. 8.6 verdeutlichen. Mit dünnen Linien ist das schiefwinklige Gitter von Abb. 8.4 mit den Gitterkonstanten 3.7 \AA und 4.3 \AA sowie den Winkeln 78° und 102° gezeichnet. Berücksichtigt man nur jeden zweiten Gitterpunkt, so ergibt sich die mit grauen Kreisen markierte Oberflächenordnung, das entsprechende Gitter ist mit kräftigen Linien gezeichnet.

Das Modell liefert die Gitterkonstanten 5.0 \AA und 6.2 \AA . Die Abweichung zu den experimentellen Werten $4.9 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$ und $6.5 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$ beträgt 2% und 5%. Für die Winkel der Elementarzelle liefert das Modell 81.3° und 98.7° , was einer Abweichung von etwa 2% von den experimentellen Winkeln $80^\circ \pm 4^\circ$ und $100^\circ \pm 4^\circ$ entspricht. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist sehr gut, das Modell erklärt nahezu perfekt die mittels STM bestimmte Oberflächenordnung. Es existiert eine eindeutige Strukturbeziehung zwischen den in Abb. 8.4 und Abb. 8.6 beobachteten Oberflächenordnungen. Eine systematische Umordnung der Oberfläche hat stattgefunden.

Trotz der guten Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment bleibt

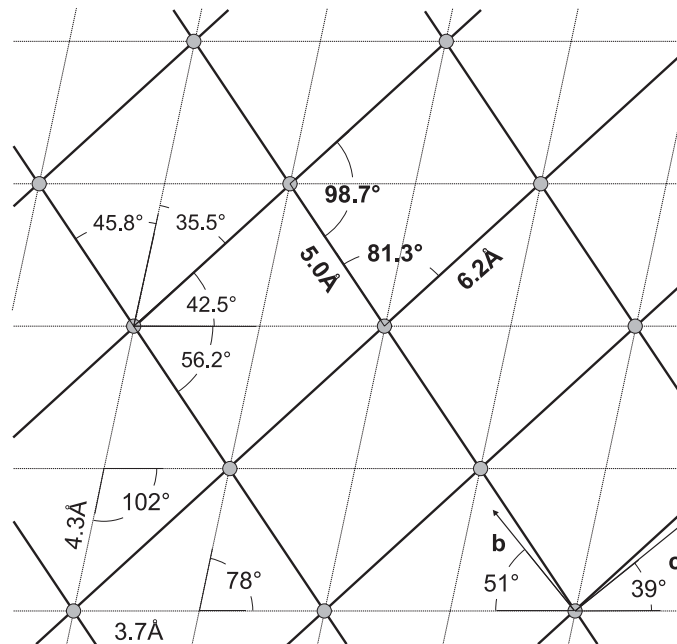


Abbildung 8.7: Modell für die in Abb. 8.6 beobachtete Oberflächenstruktur: Grundlage ist die Oberflächenordnung in Abb. 8.4, das ihr entsprechende Gitter ist mit dünnen Linien gezeichnet. Verschwindet jeder zweite Gitterpunkt, so ergibt sich das mit kräftigen Linien markierte Gitter. Die verbliebenen Gitterpunkte sind mit grauen Punkten gekennzeichnet.

jedoch offen, welche und wie viele Atome die Oberfläche verlassen. Der enge Zusammenhang zwischen der mittels STM detektierten Oberflächenstruktur und der Ordnung der Mo-Plätze der Volumenstruktur legt einen Mo-Abschluss und die Ablösung von Mo-Atomen nahe. Jedoch sind zur Deutung der STM-Bilder auch viele andere Szenarien denkbar. Ohne eine theoretische Behandlung sind daher keine genaueren Aussagen möglich.

In Abb. 8.8 ist ein $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ großer Ausschnitt aus einer der flachen Stufen-ebenen dargestellt. Die Aufnahme zeigt im Prinzip die gleiche Gitterstruktur wie Abb. 8.6, allerdings mit einer höheren Auflösung. Es finden sich wieder helle Spots atomarer Größe, welche in einem schiefwinkligen Gitter angeordnet sind. Die entsprechende schiefwinklige Elementarzelle ist markiert. Die Gitterkonstanten betragen $4.9 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ und $6.4 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten aus Abb. 8.6. Die Winkel weichen mit $72^\circ \pm 4^\circ$ und $108^\circ \pm 4^\circ$ stärker ab, dennoch überschneiden sich die Fehlerbereiche noch geringfügig. Der Unterschied zu Abb. 8.6 liegt in der Form der einzelnen, mit dem STM be-

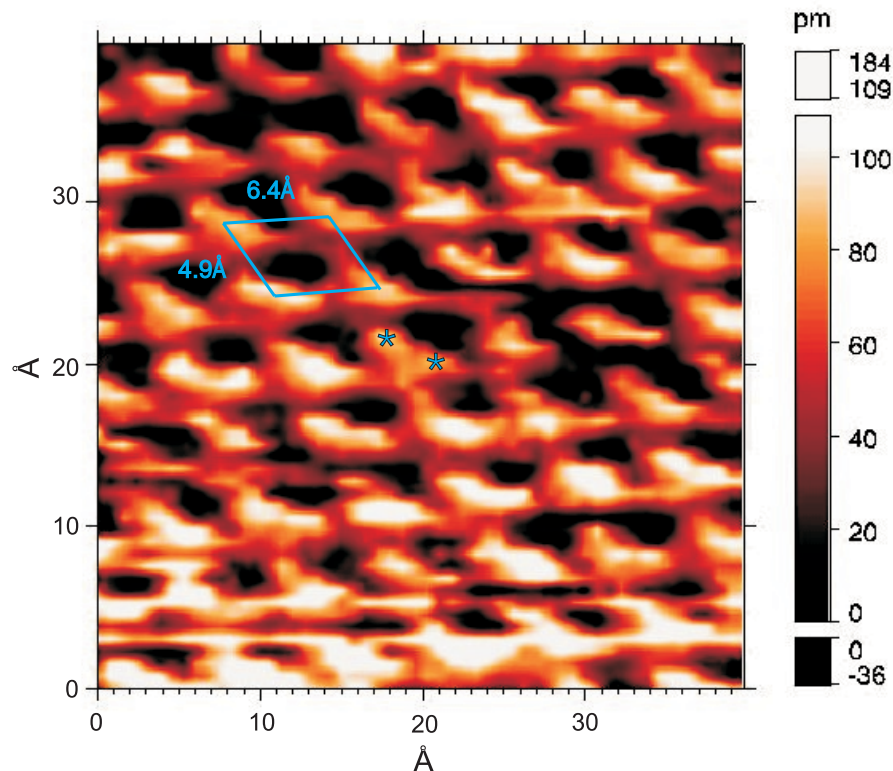


Abbildung 8.8: Hochauflöste STM-Aufnahme, welche in einer schiefwinkligen Gitterstruktur angeordnete helle Spots atomarer Größe zeigt: Die einzelnen Spots haben eine längliche Form, teilweise können in einem hellen Spot zwei Unterstrukturen beobachtet werden. Tunnelparameter: $U = -0.6 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$

obachteten hellen Spots. In Abb. 8.6 weisen alle hellen Punkte nahezu Kreisform auf. In Abb. 8.8 hingegen ist jede der hellen Strukturen von länglicher Form, teilweise sind zwei Unterstrukturen erkennbar. Exemplarisch sind in Abb. 8.8 zwei zusammengehörige Unterstrukturen mit Sternen markiert. Die zwei Unterstrukturen haben einen Abstand von etwa 3 \AA , ihre Verbindungslinie bildet einen Winkel von etwa 22° zur langen Seite der Elementarzelle. Die Beobachtung von Unterstrukturen ist in Einklang mit der Tatsache, dass die durch das STM beobachteten hellen Spots nicht notwendigerweise einzelne Atome darstellen. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass eine Überlagerung der Zustandsdichte mehrerer Atome sichtbar wird. Ist die Auflösung des STM gut genug, so können unter Umständen die einzelnen Beiträge beobachtet werden. Allerdings ist nicht klar, welche Atome zu der in Abb. 8.8 beobachteten länglichen Form der STM-Spots beitragen. Eine genaue Untersuchung aus theoretischer Sicht ist für die Zukunft geplant.

Die mittels STM beobachtete Oberflächenstruktur weicht von der Volumenstruktur von MoO_2 ab, die LEED-Reflexe dagegen liefern keinen Hinweis auf eine veränderte Oberflächenstruktur (siehe Abb. 8.1).

Ursache für diese Differenzen kann eine starke Störung der obersten Atomlage sein. Diese trägt kaum zu den LEED-Reflexen, sondern nur zum Untergrund bei. Die LEED-Reflexe werden durch die folgenden, tiefer liegenden Lagen bestimmt, welche der Volumenstruktur entsprechen. Die in Abb. 8.4 dargestellte STM-Aufnahme zeigt eine stark gestörte Oberflächenstruktur mit vielen Fehlstellen. Überwiegt an der Oberfläche diese stark gestörte Struktur, so wird das LEED-Bild hauptsächlich durch die Volumenstruktur gebildet. Da das LEED-Bild direkt nach dem Heizen der Probe aufgenommen wurde ist es wahrscheinlich, dass die Oberfläche zu diesem Zeitpunkt noch nicht ihren Gleichgewichtszustand erreicht hatte und noch nicht langreichweitig geordnet war. Auch ist es möglich, dass Teile der Oberfläche erst nach sehr langer Zeit ihren Gleichgewichtszustand erreichen.

Die gleiche Argumentation kann auf die Photoemissionsspektroskopie angewandt werden. Die stark gestörte oberste Atomlage trägt nur zum Untergrund bei, die scharfen PES-Strukturen werden von der Volumenstruktur hervorgerufen.

8.3 VLEED an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

Die Aufnahme von VLEED-Spektren mittels Messung des Probenstroms liefert die Transmission $T(E)$ der Probe. Im untersuchten Energiebereich kann von einer vernachlässigbaren Absorption ausgegangen werden, es wird daher die elastische Transmission vermessen. Abb. 8.9 zeigt die Transmission $T(E)$ der (100) -Oberfläche von MoO_2 . Bei der Bestimmung der Elektronenenergie E wird die Austrittsarbeit der Kathode berücksichtigt, welche durch frühere Referenzmes-

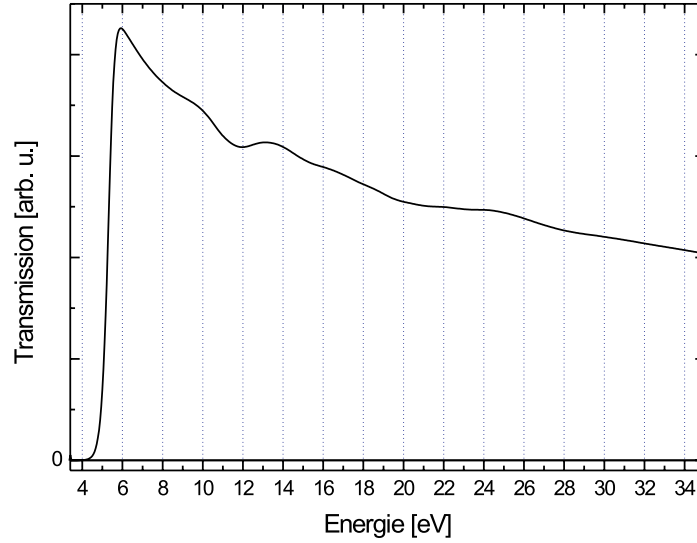


Abbildung 8.9: Elastische Transmission der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

sungen zu $\phi_{\text{Kathode}} = 3.35 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$ bestimmt wurde [Strocov 2004]. Die durch die Beschleunigungsspannung des LEED-Systems festgelegten Elektronenenergien sind mit ϕ_{Kathode} korrigiert.

Mittels der Transmission $T(E)$ ist die Bestimmung der Austrittsarbeit ϕ der Probe möglich. Beim Übergang der Elektronen vom Vakuum in die Endzustandsbänder des Kristalls muss die Austrittsarbeit der Probe überwunden werden. Nur Elektronen mit einer Energie größer als die Austrittsarbeit tragen zur Transmission bei. Dies führt zu einer verschwindenden Transmission im Bereich $E < \phi$ und einem sprunghaften Anstieg für $E \approx \phi$. Die energetische Lage des Anstiegs legt die Austrittsarbeit der Probe fest, in Abb. 8.9 findet er sich im Bereich $4 \text{ eV} < E < 6 \text{ eV}$. Bedingt durch leicht unterschiedliche Ausheiz- und Messbedingungen ergeben sich geringe Unterschiede zwischen den zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommenen Spektren. Dies führt zu einer Variation der Austrittsarbeit um etwa 0.2 eV . Im Mittel ergibt sich für die $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche ein Wert von $\phi = 5.15 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$.

Abb. 8.10 zeigt die erste Ableitung der an der (100)-Oberfläche von MoO_2 gemessenen Transmission $T(E)$. Die energetische Lage der Extrema von dT/dE ist markiert und die entsprechenden Energien sind angegeben. Die Extremwerte von dT/dE legen die kritischen Punkte der Endzustandsbänder von MoO_2 in der Hochsymmetrierichtung Γ -B fest. dT/dE zeigt in Abhängigkeit von der Energie eine große Anzahl deutlich ausgeprägter Strukturen. Im Bereich $0 < E < 35 \text{ eV}$ existieren sieben Maxima und sieben Minima. Nach Kap. 4.2 findet sich bei der Energie der Unterkante einer Bandlücke in den Endzuständen ein Minimum von dT/dE , bei der Energie der Oberkante einer Bandlücke ein Maximum. Auch Sat-

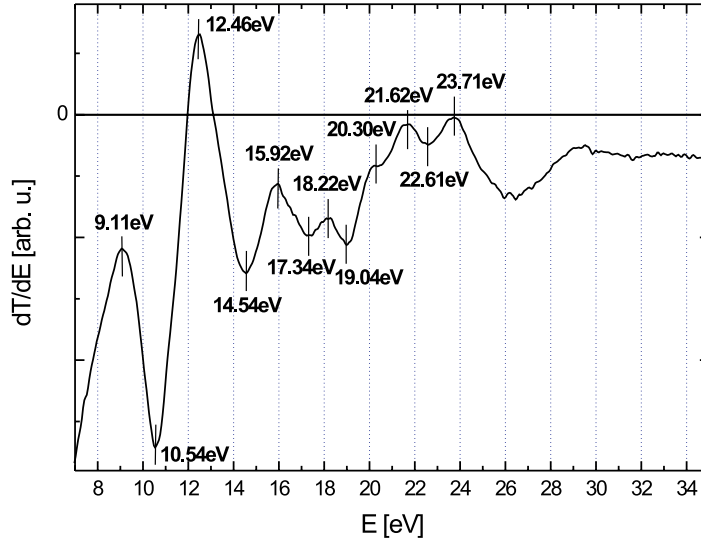


Abbildung 8.10: dT/dE -Spektrum der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche von MoO_2 : Die energetische Lage der Extrema ist markiert, die entsprechenden Werte sind angegeben.

telpunkte in der Banddispersion erzeugen Maxima und Minima in dT/dE . Die Dispersion freier-Elektronen-Endzustände (siehe Kap. 2.3.1.1) lässt im betrachteten Energiebereich zwei Bandlücken, eine bei $E \approx 7.6$ eV und eine bei $E \approx 33.6$ eV, und keine Sattelpunkte erwarten². Folgen die Endzustandsbänder von MoO_2 in Γ -B-Richtung der Dispersion freier Elektronen, so sind im mit VLEED untersuchten Energiebereich nur zwei Maxima und zwei Minima zu erwarten. Die enge Aufeinanderfolge von Maxima und Minima, wie durch VLEED beobachtet, lässt auf eine Abweichung der Endzustände von „freien Elektronen“-Endzuständen und einen deutlich komplizierteren Bandverlauf schließen.

Eine genaue Diskussion der Endzustandsbänder kann nicht durchgeführt werden. Es existieren keine Bandstrukturrechnungen, um den Verlauf der *coupling bands* im Bereich zwischen den kritischen Punkten zu beschreiben. Eine Charakterisierung der beobachteten Extrema ist daher nicht möglich, die Existenz und Lage von Energielücken kann nicht geklärt werden. Auch die Lage der kritischen Punkte im \mathbf{k} -Raum ist nicht bekannt. Ohne die Rechnungen kann nicht entschieden werden, ob die beobachteten kritischen Punkte am Rand der Brillouinzone oder an einem beliebigen Punkt innerhalb der Brillouinzone liegen. Ein Vergleich der VLEED-Daten mit den existierenden LDA-Rechnungen ist nicht sinnvoll. Da die der LDA zu Grunde liegende Dichte-Funktional-Theorie (DFT) eine Grundzustandstheorie ist, liegt die Berechnung der Endzustände außerhalb ihrer Möglichkeiten.

²Im Vorgriff auf Kap. 8.6.2.1 wird für das innere Potential $|E_0| \approx 7$ eV verwendet.

8.4 Photoemissionsspektroskopie im Bereich ultravioletter Strahlung

Die elektronische Struktur des Valenzbandes kann mittels Photoemissionsspektroskopie im Bereich ultravioletter Strahlung untersucht werden. Ein winkelintegriertes UPS-Spektrum ist proportional zur elektronischen Zustandsdichte, da die Detektion von Elektronen aus einem großen Winkelbereich einer Mittelung über die Brillouinzone gleichkommt. Ein Vergleich mit der theoretischen Zustandsdichte aus LDA-Rechnungen kann durchgeführt werden. Da an der benutzten ARUPS-Apparatur nur winkelaufgelöste Messungen möglich waren, konnte kein winkelintegriertes Spektrum von MoO_2 aufgenommen werden. Zum Vergleich mit der theoretischen Zustandsdichte wird deshalb im nachhinein eine Mittelung durchgeführt. Gemittelt wird über Spektren, die an zwei verschiedenen Kristalloberflächen in normaler Emission bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen wurden. Diese Mittelung der bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommenen Spektren ist nicht identisch mit einer Winkelintegration, da nur über die Spektren einer ausgezeichneten Richtung gemittelt wird. Da aber die Messungen an zwei Kristalloberflächen berücksichtigt werden, die Spektren der beiden Flächen sehr ähnlich sind und auch frühere winkelintegrierte Messungen mit dem gemittelten Spektrum übereinstimmen [Goering 1996], kann die beschriebene Mittelung als erlaubte Näherung für eine Winkelintegration betrachtet werden.

Abbildung 8.11 zeigt ein gemitteltes Photoemissionsspektrum von MoO_2 im Vergleich mit der gesamten und partiellen Zustandsdichte aus LDA-Bandstrukturrechnungen [Eyert 2000]. Die berechnete gesamte Zustandsdichte und die gemessene Intensitätsverteilung stimmen in wesentlichen Zügen überein. Der Vergleich des UPS-Spektrums mit den partiellen Zustandsdichten von Molybdän und Sauerstoff ermöglicht eine erste Charakterisierung der experimentell beobachteten Strukturen. Laut LDA ist die im Bereich der Bindungsenergie $2.5 \text{ eV} < |E_B| < 10 \text{ eV}$ lokalisierte spektrale Intensität hauptsächlich den Sauerstoff $2p$ -Bändern zugeordnet, der Bereich $0 < |E_B| < 2.5 \text{ eV}$ ist durch die Mo $4d$ -Bänder dominiert³.

Im Bereich der Molybdän-Bänder zeigen die UPS-Spektren zwei relativ breite Strukturen, deren Zentren bei $|E_B| = 1.6 \text{ eV}$ (Peak C) und $|E_B| = 0.45 \text{ eV}$ lokalisiert sind, wobei die schwächer gebundene Struktur in zwei Unterstrukturen bei $|E_B| = 0.6 \text{ eV}$ (Peak B) und $|E_B| = 0.3 \text{ eV}$ (Peak A) aufgespalten ist. Die LDA-Rechnung zeigt im Energiebereich der Molybdän-Bänder zwei Peaks. Mo $4d_{xz}$ - und Mo $4d_{yz}$ -Zustände (siehe Kap. 6.3) führen zu einer Struktur bei $|E_B| = 0.45 \text{ eV}$, was übereinstimmt mit dem Zentrum der schwächer gebundenen

³Zur Diskussion der Peakpositionen der PES-Spektren und der Banddispersion wird im Weiteren generell der Betrag der Bindungsenergie verwendet.

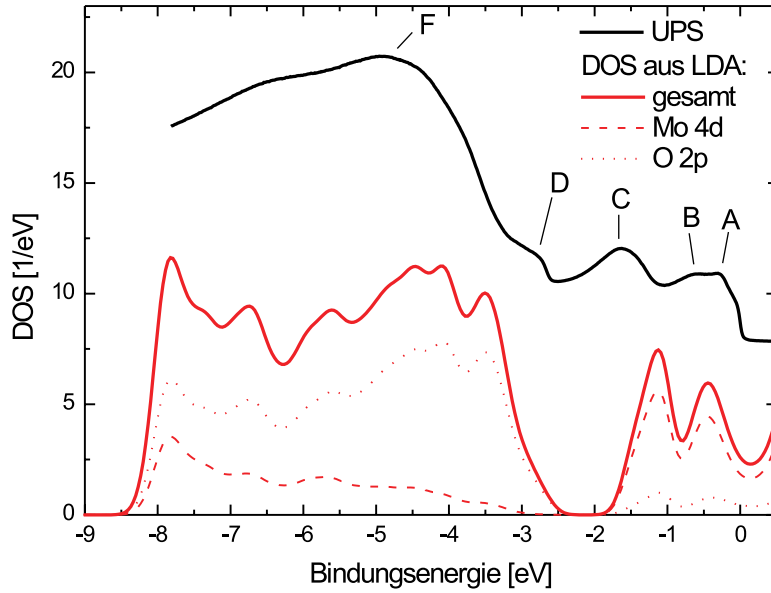


Abbildung 8.11: UPS-Spektrum sowie gesamte und partielle Zustandsdichten (DOS) von MoO_2 nach [Eyert 2000]

Struktur des UPS-Spektrums. Die Aufspaltung dieses Peaks in zwei Unterstrukturen (Peak A und B) wird in den LDA-Rechnungen nicht wiedergegeben. Sie könnte erklärt werden durch eine energetische Aufspaltung zwischen $\text{Mo } 4d_{xz}$ - und $\text{Mo } 4d_{yz}$ -Zuständen, hervorgerufen zum Beispiel durch eine Relaxation der Oberfläche. Je nach Orientierung der $\text{Mo } 4d_{xz}$ - und $\text{Mo } 4d_{yz}$ -Zustände bezüglich der Oberfläche unterscheiden sich die Auswirkungen einer möglichen Relaxation, was eine energetische Aufspaltung der Zustände hervorruft. Die $\text{Mo } 4d_{x^2-y^2}$ -Zustände liefern in den LDA-Rechnungen einen Peak bei $|E_B| = 1.15 \text{ eV}$. Hier zeigt sich ein Energieshift von etwa 0.45 eV im Vergleich zur Lage von Peak C.

Die Struktur bei $|E_B| = 2.7 \text{ eV}$ (Peak D) liegt im Grenzbereich zwischen den durch die LDA-Rechnungen charakterisierten Molybdän- und Sauerstoffbändern. Ihr atomarer Charakter kann nicht eindeutig zugewiesen werden.

Im Bereich $3 \text{ eV} < |E_B| < 9 \text{ eV}$ zeigt das PES-Spektrum einen breiten Peak (Peak F), dessen energetische Lage mit den Sauerstoffbändern aus LDA-Rechnungen gut übereinstimmt. Die mittels LDA berechneten, deutlichen Unterstrukturen des Sauerstoff-Bereichs können am PES-Spektrum nicht identifiziert werden, Peak F zeigt nur sehr schwache und breite Unterstrukturen. Als Ursache hierfür sind Lebensdauer- und Oberflächeneffekte denkbar.

Abb. 8.12 zeigt ein Photoemissionsspektrum von MoO_2 bis zu einer Bindungsenergie von 45 eV . Dieser größere Bereich der Bindungsenergie umfasst auch einige

Rumpfniveaus. Bei der Bindungsenergie von 36.6 eV ist das Mo 4p-Niveau zu erkennen, der Literaturwert für reines Molybdän liegt bei $|E_B| = 38$ eV. Für das O 2s-Niveau von reinem Sauerstoff findet sich ein Literaturwert von $|E_B| = 22$ eV. Im MoO₂ zeigt sich eine Aufspaltung der O 2s-Zustände, die zwei Strukturen liegen bei $|E_B| = 21.7$ eV und $|E_B| = 18.1$ eV. Die Aufspaltung ist bedingt durch die zwei unterschiedlichen Sauerstoffplätze im Kristallgitter von MoO₂ (siehe Kap. 6.2). Auch die mittels LDA-Rechnungen bestimmte Zustandsdichte weist eine Doppelstruktur der Sauerstoff 2s-Zustände auf, die energetische Lage der Peaks beträgt hier $|E_B| = 19.4$ eV und $|E_B| = 18.5$ eV. Der stärker gebundene PES-Peak weicht damit um 2.3 eV von der Theorie ab, der schwächer gebundene um 0.4 eV. Die Abweichungen können bedingt sein durch Unzulänglichkeiten der LDA-Rechnung. Die der LDA zu Grunde liegende DFT berechnet den Grundzustand eines Systems. Die LDA beschreibt deshalb hochenergetische Anregungen nur unzulänglich, die in diesem Fall auftretenden *core hole*-Effekte werden nicht berücksichtigt. Die dadurch bedingte Verschiebung der theoretischen Zustandsdichte sollte sich auch an einem Shift der entsprechenden Strukturen im O 2p-Bereich bemerkbar machen, was auf Grund der breiten PES-Strukturen nicht zu untersuchen ist.

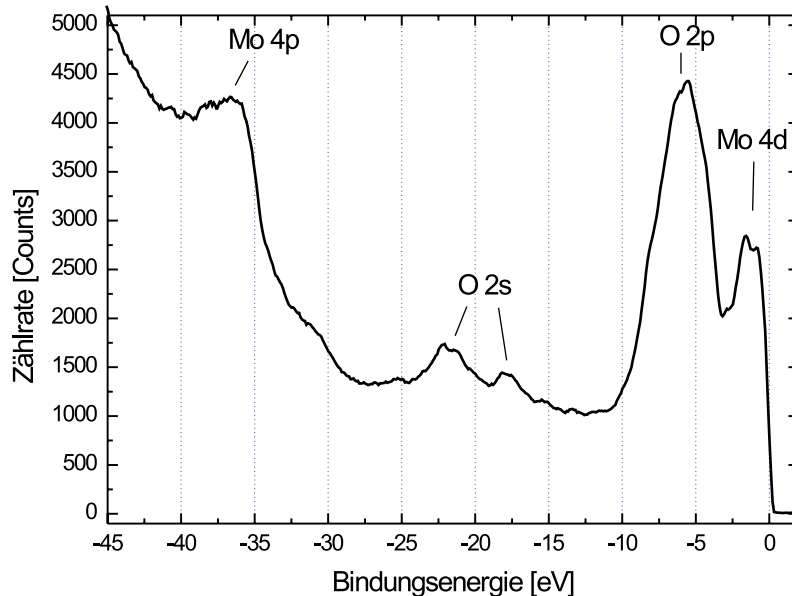


Abbildung 8.12: Photoemissionsspektrum von MoO₂ in einem ausgedehnten Bereich der Bindungsenergie. $E_{ph} = 65$ eV

8.5 Winkelabhängige Photoemission

Die winkelaufgelöste Detektion der Photoelektronen ermöglicht die Bestimmung der Bandstruktur in Abhängigkeit vom Impuls $\hbar\mathbf{k}$. Bei der Aufnahme von Photoemissionsspektren senkrecht zur Probenoberfläche verschwindet die Parallelkomponente des Impulses \mathbf{k} (siehe Kap. 2.3.2). Erfolgt die Detektion der Elektronen abseits der Oberflächennormalen, so existieren beide Komponenten von \mathbf{k} (siehe Kap. 2.3.1). \mathbf{k}_{\parallel} ist nach Gleichung 2.3 direkt abhängig vom polaren Emissionswinkel ϑ und setzt sich aus \mathbf{k}_x und \mathbf{k}_y zusammen, welche durch den azimutalen Emissionswinkel φ festgelegt sind. Eine systematische Variation von ϑ ermöglicht daher das Vermessen der Bandstruktur in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} .

Der experimentelle Aufbau am Synchrotron ASTRID benutzt zur Beschreibung der Messgeometrie statt des polaren Emissionswinkel ϑ dessen Projektionen auf die x - z - und y - z -Ebene. Daraus ergeben sich die Emissionswinkel Φ und Θ (siehe Kap. 5.2), die im Weiteren verwendet werden.

8.5.1 ARUPS an der (100)-Oberfläche

Abb. 8.13 und Abb. 8.14 zeigen Photoemissionsspektren, die unter Variation der Emissionswinkel Φ und Θ aufgenommen wurden. Vermessen wurde der Bereich der Bindungsenergie bis 0.6 eV, was die Untersuchung von Peak A (siehe Abb. 8.11) ermöglicht. Die Messungen wurden bei einer Photonenenergie von $E_{ph} = 19$ eV aufgenommen. Es ist eine deutliche Dispersion von Peak A in Abhängigkeit vom Emissionswinkel zu beobachten, seine energetische Lage variiert um 0.212 eV. In normaler Emission ($\Phi = 0^\circ$ und $\Theta = 0^\circ$) erreicht der Peak seine maximale Bindungsenergie von 0.212 eV. Mit zunehmendem Emissionswinkel, sowohl Φ als auch Θ , nähert er sich dem Fermi-niveau und kreuzt dieses. Eine Vermessung der energetischen Lage von Peak A in Abhängigkeit vom Emissionswinkel bzw. \mathbf{k}_{\parallel} liefert die Banddispersion von Band A. Diese ist in Abb. 8.15 dargestellt, die Bindungsenergie von Peak A ist in Abhängigkeit von k_x (Variation von Φ) und k_y (Variation von Θ) aufgetragen. Die vermessene Banddispersion wurde durch eine Parabel angefitet, da zumindest näherungsweise der parabelförmige Verlauf der Dispersion freier Elektronen oft auch für Kristallelektronen gegeben ist; auch diese ist in Abb. 8.15 enthalten. Mit Hilfe der gefitteten Parabel und Extrapolation zu E_F können die Kreuzungspunkte des Bandes mit dem Fermi-niveau bestimmt werden. Bei Variation des Winkels Φ liegen die Schnittpunkte bei $k_{x,links} = -0.258 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{x,rechts} = 0.184 \text{ \AA}^{-1}$, bei Variation von Θ bei $k_{y,links} = -0.232 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{y,rechts} = 0.194 \text{ \AA}^{-1}$.

Die mittels LDA berechnete Bandstruktur (siehe Abb. 6.6) weist nur ein Band auf, das im Bereich der Bindungsenergie von Peak A liegt. Band 3 erreicht am Γ -Punkt seine maximale Bindungsenergie von 0.43 eV, läuft von dort entlang aller Hochsymmetrierichtungen dem Fermi-niveau entgegen und kreuzt dieses. Der theoretische Bandverlauf in Abhängigkeit von k_x und k_y ist in Abb. 8.15

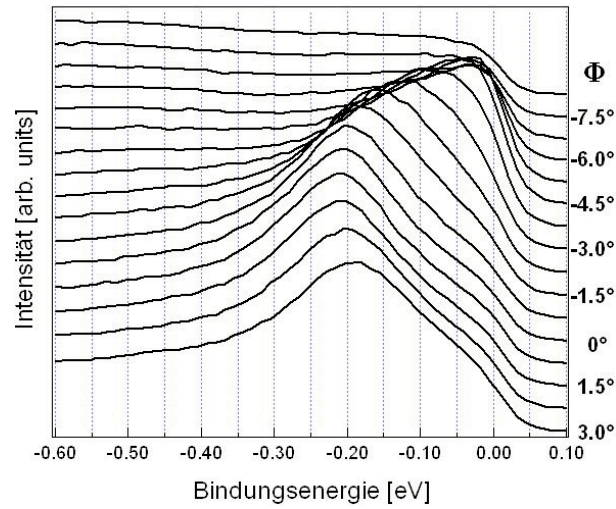


Abbildung 8.13: ARUPS-Messungen an der MoO₂(100)-Oberfläche bei Variation des Emissionswinkels Φ . $E_{ph} = 19$ eV

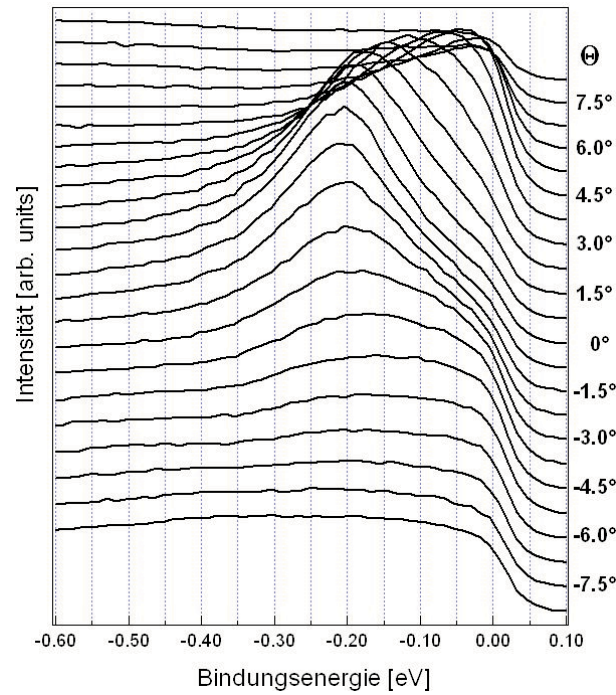


Abbildung 8.14: ARUPS-Messungen an der MoO₂(100)-Oberfläche bei Variation des Emissionswinkels Θ . $E_{ph} = 19$ eV

enthalten. Es kann vermutet werden, dass Band 3 mit dem mittels ARUPS vermessenen Band A übereinstimmt. Allerdings ist Band A um 0.22 eV schwächer gebunden und sein Verlauf ist flacher.

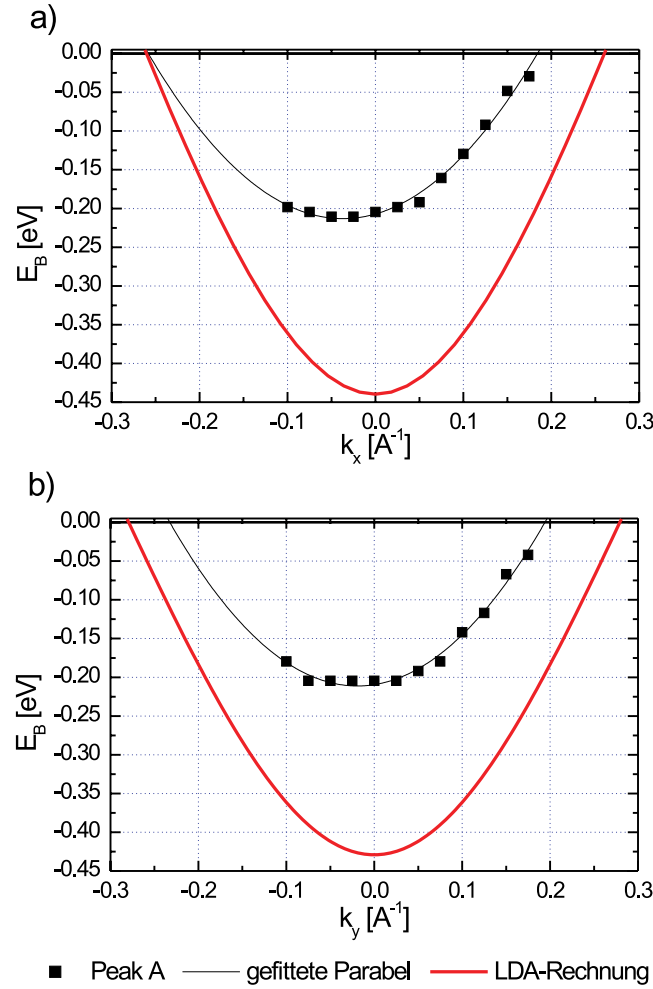


Abbildung 8.15: Bindungsenergie von Peak A, quadratischer Fit und mittels LDA berechnete Bandstruktur in Abhängigkeit von a) k_x (Variation von Φ) und b) k_y (Variation von Θ)

Eine zusätzliche Wechselwirkung, z.B. Elektron-Elektron-Korrelationen, kann als Ursache für die Abweichungen in Betracht gezogen werden. Die Wechselwirkung wird nicht in den LDA-Rechnungen berücksichtigt und bedingt eine Zunahme der effektiven Masse m^* . Dies führt zu einem flacheren Bandverlauf. Da die Anzahl der Elektronen pro Band erhalten bleibt, folgt eine Verschiebung des Bandes in Richtung kleinerer Bindungsenergien. Die Magnetotransportmessungen an MoO_2 liefern bei der entsprechenden Geometrie jedoch keine erhöhte effektive Masse [Klimm 1997]. Als weitere Ursache ist eine Nichtstöchiometrie der Probe denkbar. Eine Lochdotierung verringert die Zahl der Valenzelektronen und führt damit zu einer Absenkung des Ferminiveaus. Aus der Zustandsdichte des Valenzbandes (siehe Abb. 6.4) und der Zahl der Elektronen kann die energetische Lage des Ferminiveaus abgeschätzt werden. Eine Verschiebung von 0.22 eV

erfordert eine Lochdotierung von 5%-10%, was nicht mit dem Phasendiagramm von MoO_2 vereinbar ist [Massalski 1990]. Eine Lochdotierung von mehr als 1.3% kann ausgeschlossen werden. Eine Nichtstöchiometrie allein kann die Bandverschiebung daher nicht klären.

8.5.2 ARUPS an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche

Abb. 8.16 und Abb. 8.17 zeigen die an der $(10\text{-}1)$ -Oberfläche unter Variation der Winkel Φ und Θ aufgenommenen Photoemissionsspektren. Abgebildet ist der Bindungsenergiebereich bis 0.6 eV. Die Spektren wurden analog zu den Messungen an der (100) -Fläche bei einer Photonenenergie von $E_{ph} = 19\text{ eV}$ aufgenommen. Die Photoemissionsmessungen an der (100) -Oberfläche zeigen im betrachteten Bereich der Bindungsenergie eine deutlich ausgeprägte, stark dispergierende Struktur, bezeichnet mit Peak A. Auch die ARUPS-Spektren der $(10\text{-}1)$ -Oberfläche weisen eine Struktur im Bereich nahe der Fermienergie auf, im weiteren Peak A' genannt. Diese ist allerdings sehr schwach ausgeprägt, relativ breit und bei manchen Winkeln kaum zu erkennen. Dennoch ist eine Dispersion von Peak A' in Abhängigkeit vom Emissionswinkel zu beobachten. Bei Variation von Φ erreicht Peak A' bei $\Phi \approx 0^\circ$ seine maximale Bindungsenergie von 0.248 eV und wandert mit zunehmendem Emissionswinkel dem Fermi-niveau entgegen. Die Dispersion ist symmetrisch zu $\Phi \approx 0^\circ$. Dies entspricht den Ergebnissen an der (100) -Oberfläche, auch hier wurde symmetrisches Verhalten bezüglich $\Phi = 0^\circ$ festgestellt. Bei Variation des Winkels Θ ist Peak A' bei $\Theta \approx 4^\circ$ am stärksten gebunden, hier gilt $|E_B| = 0.242\text{ eV}$. Für $\Theta > 4^\circ$ ist die Struktur nicht mehr zu lokalisieren. Mit abnehmendem Emissionswinkel wandert Peak A' dem Fermi-niveau entgegen, um dieses bei $\Theta \approx -3^\circ$ zu schneiden. Bei Variation von Θ ist die Dispersion von Peak A' also nicht symmetrisch zu $\Theta \approx 0^\circ$, im Gegensatz zu den Ergebnissen an der (100) -Oberfläche. Auf eine genaue Vermessung der energetischen Lage von Peak A' wird auf Grund der schwachen PES-Strukturen und der geringen Qualität der Spektren verzichtet.

Die schwache Ausprägung der PES-Strukturen der $(10\text{-}1)$ -Oberfläche kann durch eine geringere Oberflächenqualität verursacht sein. Beide untersuchten Kristalloberflächen sind sehr glatt und spiegelnd. Dennoch weisen die in Kap. 8.1 diskutierten LEED-Pattern der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche eine geringerer Qualität auf als die der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Die Reflexe sind lichtschwächer und haben weniger Kontrast zum Untergrund. Ursache kann eine größere Rauigkeit oder höhere Defektdichte der Kristalloberfläche sein. Dies bedingt auch bei PES eine zusätzliche inelastische Streuung der aus dem Kristall austretenden Photoelektronen. Der damit verbundene Energieverlust und die Impulsänderung der Elektronen führen zu einem erhöhten Untergrundsignal und einer Abschwächung und Verbreiterung der PES-Strukturen.

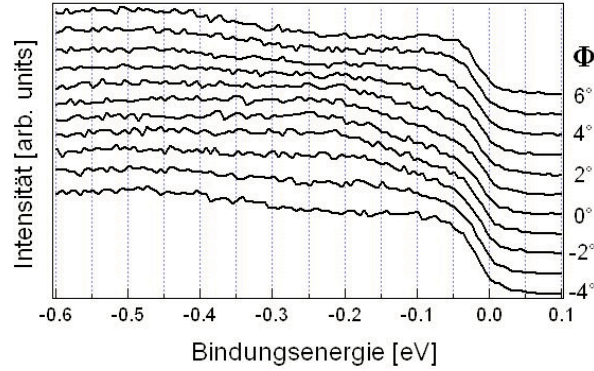


Abbildung 8.16: ARUPS-Messungen an der (10-1)-Oberfläche bei Variation des Emissionswinkels Φ . $E_{ph} = 19 \text{ eV}$

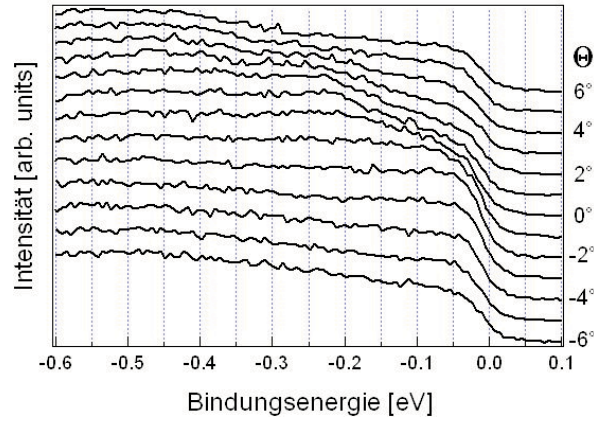


Abbildung 8.17: ARUPS-Messungen an der (10-1)-Oberfläche bei Variation des Emissionswinkels Θ . $E_{ph} = 19 \text{ eV}$

8.6 Bestimmung des Fermikörpers mittels ARUPS

In Kap. 8.5 wurde bei Variation der Emissionswinkel Φ und Θ das Kreuzen von Band A mit dem Fermi-niveau E_F beobachtet. Jeder Kreuzungspunkt eines Bandes mit dem Fermi-niveau definiert den Fermivektor \mathbf{k}_F in die entsprechende Richtung des \mathbf{k} -Raums. Die Aufnahme von Photoemissionsspektren unter systematischer Variation der Emissionswinkel und der Photonenenergie kann daher ein dreidimensionales Abbild der Fermifläche liefern (siehe Kap. 2.4.2).

8.6.1 Auswertung der Messdaten

Zur Bestimmung des Fermikörpers von MoO_2 wurden an der Beamline SGM3 des Synchrotrons ASTRID in Dänemark Photoemissionssmessungen in Abhängigkeit von Emissionswinkel und Photonenenergie durchgeführt. Es wurde nur die

Photoemissionsintensität in einem kleinen Bereich um das Ferminiveau mittels *single shot scans* (siehe Kap. 5.2) vermessen, da diese Intensität beim Kreuzen eines Bandes mit E_F stark ansteigt und damit zur Bestimmung der Fermifläche ausreichend ist.

Zur quantitativen Analyse der Messdaten erfolgt der Abzug eines konstanten Untergrunds, der durch Mittelung über die PES-Intensität im Bereich positiver Bindungsenergien bestimmt wird. Um Intensitätsvariationen auf Grund der unterschiedlichen Emissionswinkel zu korrigieren, werden die Spektren außerdem auf diesen Untergrund normiert. Die Normierung hat keinen Einfluss auf die Struktur der gemessenen Fermiflächen, die Winkelabhängigkeit der Intensität an der Fermikante und der Untergrundintensität sind nicht miteinander korreliert. Bei den in Kap. 8.6.3 beschriebenen Winkel-Energie-Messungen ist auf Grund der starken Variation der PES-Intensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie, welche durch die Abhängigkeit des Photonenflusses von der Energie bedingt ist, eine zusätzliche Normierung nötig. Die Spektren werden auf die mittlere Gesamtintensität sämtlicher bei einer bestimmten Photonenenergie gemessenen Spektren normiert. Hierzu wird die Gesamtintensität jedes einzelnen Spektrums durch Integration über den ganzen Bindungsenergiebereich bestimmt und anschließend eine Mittelung über die so bestimmte Intensität aller bei der selben Photonenenergie aufgenommenen Spektren durchgeführt.

Die zur Umrechnung der Emissionswinkel in Impulskomponenten benötigte Austrittsarbeit der Probe beträgt $\phi = 5.15 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ (siehe Kap. 8.3). Die ARUPS-Messungen am Synchrotron und deren Auswertung wurden jedoch bereits vor der Bestimmung von ϕ mittels VLEED durchgeführt. Die Austrittsarbeit der Probe wurde deshalb auch aus dem *Cutoff* der PES-Spektren abgeschätzt. Es ergibt sich eine Austrittsarbeit von $\phi_{PES} = 5.0 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem VLEED-Ergebnis. Dieser aus dem *Cutoff* bestimmte Wert wurde zur Auswertung der ARUPS-Daten verwendet. Als Endzustände der Photoemission werden Freie-Elektronen-Endzustände angenommen. Zur Bestimmung der Fermivektoren aus den ARUPS-Messungen existieren mehrere Ansätze:

Methode 1: Die Photoemissionsintensität jedes einzelnen Spektrums wird über ein schmales Energiefenster um die Fermienergie E_F integriert und diese integrierte Intensität I in Abhängigkeit von \mathbf{k} aufgetragen. Die Fermivektoren sind durch die maximale ARUPS-Intensität definiert.

Methode 2: Motiviert durch die Problematik, eine Fermifläche in hochkorrelierten Systemen mit schmalen Bändern zu definieren, regten Straub *et al.* die Bestimmung der Fermifläche aus Diskontinuitäten in der Intensitätsverteilung $I(\mathbf{k})$ an [Straub 1997]. Die Maxima von $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ bestimmen die Fermivektoren. Diese Methode liefert oft auch in Systemen mit breiten Bändern verbesserte Ergebnisse.

Methode 3: Die Peakpositionen der ARUPS-Peaks werden für mehrere Emissionswinkel bestimmt und die Banddispersion zum Ferminiveau hin extra-

poliert.

Methode 4: Der Fermivektor wird durch Vergleich von Photoemissionsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt [Kipp 1999]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden allerdings keine temperaturabhängigen Messungen durchgeführt, eine Datenauswertung mittels Methode 4 ist daher nicht möglich.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Fermiflächenmessungen an zwei unterschiedlichen Kristalloberflächen von MoO_2 unter Verwendung unterschiedlicher Messgeometrien und Auswertungsmethoden vorgestellt werden. Anschließend erfolgt ein Vergleich mit theoretischen Fermiflächen und eine Abschätzung der Qualität der verschiedenen Auswertungsmethoden.

8.6.2 Fermiflächenscans in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

Die Vermessung der Photoemissionsintensität nahe dem Ferminiveau unter Variation der Emissionswinkel Θ und Φ bei einer festen Photonenenergie liefert einen zweidimensionalen Schnitt durch den \mathbf{k} -Raum in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} . Die Photonenenergie bestimmt k_{\perp} . Im Weiteren wird diese Art der Fermiflächenmessung als \mathbf{k}_{\parallel} -Messung bezeichnet. Näherungsweise werden die Schnitte wie Ebenen behandelt. Hierbei wird vernachlässigt, dass ein Fermiflächenscan in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} unter der Annahme Freier-Elektronen-Endzustände immer eine gekrümmte Fläche im \mathbf{k} -Raum darstellt. In der Nähe des Γ -Punkts ist diese Krümmung allerdings gering und kann oft vernachlässigt werden.

Unter Vernachlässigung der Krümmung erfolgen bei der Messung von \mathbf{k}_{\parallel} -Scans an der (100)-Oberfläche die Schnitte im \mathbf{k} -Raum senkrecht zu \mathbf{a}^* , d.h. senkrecht zur Γ -B-Richtung. Ein möglicher Schnitt ist in Abb. 8.18 dargestellt. Exemplarisch wurde die Ebene für $k_{\perp} = 0$ dargestellt, sie verläuft daher durch den Γ -Punkt.

Abb. 8.19 zeigt einen Schnitt durch den Fermikörper von MoO_2 , der unter Variation der Emissionswinkel Φ und Θ bei einer festen Photonenenergie von $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ aufgenommen wurde. Die über ein 120 meV breites Fenster an der Fermikante integrierte Photoemissionsintensität ist aufgetragen in Abhängigkeit von k_x und k_y , entsprechend Methode 1 (siehe Kap. 8.6.1). Die Schrittweite beträgt 0.025 \AA^{-1} . \mathbf{k}_x verläuft in Richtung von Γ -Z, \mathbf{k}_y senkrecht zu Γ -Z und Γ -B (siehe Abb. 8.18). Die aufgetragene Intensität wird mit Hilfe der Farbskala verdeutlicht.

Es sind zwei unterschiedliche Konturen der Fermifläche zu beobachten. Diese sind zu erkennen an ihrer erhöhten Photoemissionsintensität. Zur Verdeutlichung sind diese mit roten Linien markiert. Zum einen findet sich in etwa symmetrisch um den Nullpunkt eine ellipsenförmige Struktur mit einer Ausdehnung in \mathbf{k}_x -Richtung von $k_{x,F1} = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 1) und in \mathbf{k}_y -Richtung von

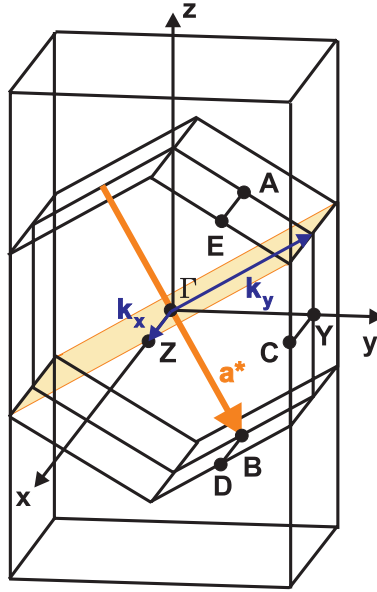


Abbildung 8.18: Exemplarischer Schnitt durch den \mathbf{k} -Raum bei \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der (100)-Oberfläche von MoO_2 : Die Krümmung der Fläche bei ARUPS-Messungen ist vernachlässigt.

$k_{y,F2} = -0.175 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 2) und $k_{y,F3} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 3).

Die in Abb. 8.13 und Abb. 8.14 dargestellten ARUPS-Spektren, welche unter Variation von Φ und Θ aufgenommen wurden, sind Teil der in Abb. 8.19 gezeigten \mathbf{k}_{\parallel} -Messung. Die ellipsenartige Fermifläche wird durch das Kreuzen von Peak A mit dem Ferminiveau gebildet. Die durch die Ellipse eingeschlossene Fermifläche ist elektronenartig, Band A ist in diesem \mathbf{k} -Bereich mit Elektronen besetzt. Peak A nähert sich im von der Ellipse eingeschlossenen \mathbf{k} -Bereich für $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_F$ dem Ferminiveau und kreuzt dieses bei $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$. Die Kontur der Ellipse weist eine stark erhöhte Intensität gegenüber der Umgebung auf. Allerdings ist die Intensität der Kontur nicht symmetrisch zum Ursprung, der positive Bereich von k_x und k_y zeigt eine höhere Intensität und ist damit deutlicher ausgeprägt als der negative Bereich.

Es existiert eine zweite, deutlich schwächer ausgeprägte, bogenförmige Fermiflächenstruktur. Diese ist jedoch nur im Bereich $k_y < 0$ zu erkennen. Punkt 4 markiert den entsprechenden Fermivektor in \mathbf{k}_y -Richtung, dieser beträgt $k_{y,F4} = -0.375 \text{ \AA}^{-1}$. Das Band, das diese Fermiflächenkontur erzeugt, ist nur sehr schwach ausgeprägt. Es läuft von $k_y = 0$ aus dem Ferminiveau entgegen, ist also für $k_y < k_{y,F4}$ mit Elektronen besetzt, für $k_y > k_{y,F4}$ unbesetzt. Die Fläche im Bereich $k_y < k_{y,F4}$ ist daher elektronenartig, die Fläche im Bereich $k_y > k_{y,F4}$ ist lochartig.

Wie in Kapitel 8.6.1 beschrieben existieren weitere Ansätze, um den Fermikörper mit Hilfe von ARUPS-Messungen zu bestimmen. Es soll daher die Auswertung der Photoemissionsdaten auch mit Hilfe von Methode 2 und 3 durchgeführt werden, um einen Vergleich der drei Ansätze zu ermöglichen.

Abb. 8.20 zeigt den Gradienten der Photoemissionsintensität am Fermineau $|\nabla_{\mathbf{k}}I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_x und k_y (Methode 2), die zu Grunde liegende Intensitätsverteilung $I(\mathbf{k})$ entspricht den in Abb. 8.19 gezeigten Daten. Die Gradientenmethode erzeugt generell zwei Fermiflächenkonturen, die reale Kontur auf der unbesetzten Seite der Fermifläche und ein Artefakt auf der besetzten Seite. An der ellipsenförmigen Struktur um den Ursprung ist die Doppelstruktur gut zu erkennen. In Abb. 8.20 sind die realen Konturen durch rote Linien markiert. Die Ausdehnung der Ellipse liegt in \mathbf{k}_x -Richtung bei $k_{x,F1} = 0.238 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 1), in \mathbf{k}_y -Richtung bei $k_{y,F2} = -0.213 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 2) und $k_{y,F3} = 0.188 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 3). Auch die bogenförmige Kontur der Fermifläche im Bereich $k_y < 0$ ist zu beobachten. Zwischen Ellipse und bogenförmiger Struktur ändert sich die Photoemissionsintensität nur wenig. Der Gradient der Intensität ist in diesem Bereich sehr gering. Es sind daher nicht beide Konturen der bogenförmigen Fermiflächenstruktur zu sehen, das Artefakt auf der Seite der Ellipse ist zu schwach ausgeprägt. Nur die reale Kontur auf der unbesetzten Seite der Fermifläche ist zu beobachten. Ihr Fermivektor in \mathbf{k}_y -Richtung ist markiert durch Punkt 4, der Betrag ist $k_{y,F4} = -0.438 \text{ \AA}^{-1}$.

Methode 3 der Fermivektorenbestimmung wurde schon in Kap. 8.5.1 durchgeführt. Es wurde die Position von Peak A in Abhängigkeit von k_x und k_y vermessen und die Daten zum Fermineau extrapoliert. Es ergibt sich in \mathbf{k}_x -Richtung $k_{x,F1} = 0.184 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 1), in \mathbf{k}_y -Richtung $k_{y,F2} = -0.232 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 2) und $k_{y,F3} = 0.194 \text{ \AA}^{-1}$ (Punkt 3). Die bogenförmigen Struktur (Punkt 4) ist mittels Methode 3 nicht zu erfassen, da der entsprechende Photoemissionspeak zu schwach ist.

Der Fehler von Methode 1 und 2 ist durch die \mathbf{k} -Auflösung der Messung gegeben und liegt bei $\Delta\mathbf{k} \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$. Bei Methode 3 ist die Bestimmung der Peakpositionen und die genaue Eichung der Energieskala ausschlaggebend für den Fehler. Bei ausgeprägten Strukturen wie Peak A kann die energetische Position sehr genau bestimmt werden. Auch die Eichung der Energieskala mittels Vermessung der Fermikante an Kupfer ist nur mit einem kleinen Fehler behaftet. Der Fehler von Methode 3 liegt daher, wie auch der von Methode 1 und 2, in der Größenordnung der \mathbf{k} -Auflösung bei $\Delta\mathbf{k} \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$.

Die mit Hilfe der drei Auswertungsmethoden bestimmten Fermivektoren variieren um bis zu 25%. Die kleinsten Werte ergeben sich aus der Lage der maximalen Intensität am Fermineau (Methode 1). Um 20-25% größere Fermivektoren liefert die Vermessung des Maximums von $|\nabla_{\mathbf{k}}I(\mathbf{k})|$ (Methode 2). Auch die

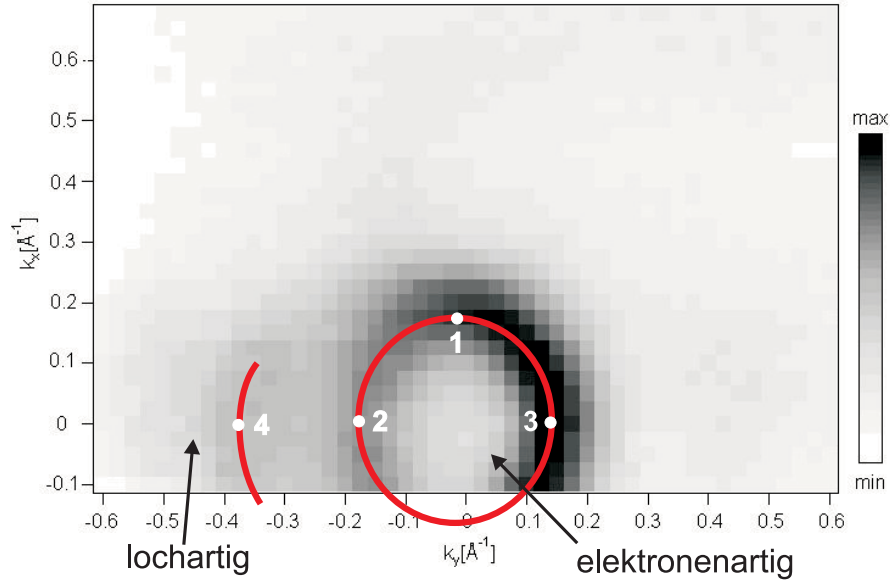


Abbildung 8.19: k_{\parallel} -Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei $E_{ph} = 19 \text{ eV}$: Aufgetragen ist die Intensität am Ferminiveau $I(\mathbf{k})$ in Abhängigkeit von k_x und k_y , die roten Linien verdeutlichen die Strukturen maximaler Intensität. Die Punkte 1 bis 4 markieren die Fermivektoren in k_x - und k_y -Richtung.

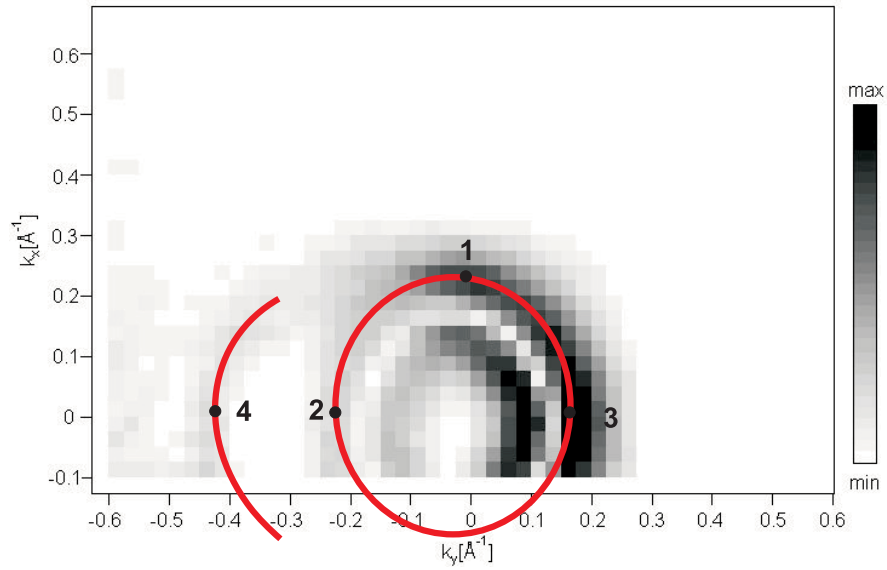


Abbildung 8.20: k_{\parallel} -Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei $E_{ph} = 19 \text{ eV}$: Aufgetragen ist der Gradient der Intensität am Ferminiveau $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_x und k_y , die roten Linien verdeutlichen die realen Strukturen maximaler Intensität. Die Punkte 1 bis 4 markieren die Fermivektoren in k_x - und k_y -Richtung.

Extrapolation der Peakpositionen zum Ferminiveau ergibt größere Fermivektoren als Methode 1, diese stimmen im Rahmen des Fehlers mit den Ergebnissen von Methode 2 überein. Eine genauere Diskussion der Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertungsmethoden erfolgt in Kapitel 8.6.5 im Vergleich mit der Theorie.

Außer der in Abb. 8.19 dargestellten Messung wurde bei der Photonenenergie von $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ ein weiterer Fermiflächenscan durchgeführt, der einen größeren Bereich des \mathbf{k} -Raums abdeckt. Der k_x -Bereich wurde über zwei Brillouinzonen bis zu $k_x = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ ausgedehnt. Die im Bereich $-0.1 \text{ \AA}^{-1} < k_x < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ beobachteten, deutlich ausgeprägten Fermiflächenstrukturen konnten aber in der darauffolgenden Brillouinzone nicht noch einmal lokalisiert werden. Ein möglicher Grund kann die Krümmung der vermessenen Fläche im \mathbf{k} -Raum sein. Die k_\perp -Komponenten in aufeinanderfolgenden Brillouinzonen können sich, abhängig von Austrittsarbeit, innerem Potential und verwendeter Photonenenergie, deutlich unterscheiden. Mit Hilfe von Gleichung 2.3 und Gleichung 2.5 kann der Krümmungsradius r der Fläche abgeschätzt werden. Es gilt $\mathbf{k}_\parallel^2 + \mathbf{k}_\perp^2 = r^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E_{kin} + |E_0| + \phi)$. Bei einer Photonenenergie von $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ ergibt sich für Elektronen aus Anfangszuständen nahe des Ferminiveaus $E_{kin} \approx E_{ph} - \phi \approx 14 \text{ eV}$ und damit ein Krümmungsradius von $r = 2.612 \text{ \AA}^{-1}$. Vergrößert man also k_x um b^* , so ändert sich k_\perp um 13%. Eine Zunahme von k_x um $2 \cdot b^*$ bringt schon eine Änderung von k_\perp um 87% mit sich ⁴. Es ist daher möglich, dass in benachbarten Brillouinzonen bei einer bestimmten Photonenenergie prinzipiell kein Schnitt der vermessenen Fläche mit dem Fermikörper existiert. Eine weitere Ursache für das Fehlen der Fermiflächenkonturen in der nächsthöheren Brillouinzone kann in der Änderung des Übergangsmatrixelements bei Variation von \mathbf{k} liegen. Sind in der folgenden Brillouinzone die entsprechenden Übergänge nicht mehr erlaubt, so ist dort die Fermifläche nicht mittels ARUPS zu vermessen.

Um auch eine Variation der senkrechten Impulskomponente zu erreichen, wurden Fermiflächenmessungen bei unterschiedlichen Photonenenergien durchgeführt. Der in Abb. 8.19 untersuchte Bereich von \mathbf{k}_\parallel wurde mit Photonenenergien zwischen 16 eV und 21 eV vermessen, die Schrittweite der Photonenenergie betrug 0.5 eV. Die Intensität von Peak A, welcher die Fermifläche erzeugt, hängt stark von der Photonenenergie ab (siehe Kap. 8.7.1). Für $E_{ph} < 16 \text{ eV}$ und $E_{ph} > 21 \text{ eV}$ ist er nicht zu beobachten, die Bestimmung der Fermifläche mittels ARUPS ist in diesem Energiebereich nicht möglich. Die Auswertung der Fermiflächenmessungen bei den verschiedenen Photonenenergien wurde mit allen drei im Verlauf dieses Kapitels beschriebenen Methoden durchgeführt. Abb. 8.21 zeigt für acht Photonenenergien zwischen 17 eV und 20.5 eV die Intensität am Ferminiveau I in Abhängigkeit von k_x und k_y . In Abb. 8.22 ist für die gleichen

⁴ $|E_0| \approx 7 \text{ eV}$, im Vorgriff auf Kap. 8.6.2.1

Photonenenergien der Gradient der Intensität $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ aufgetragen. Beide Auswertungsmethoden zeigen qualitativ das selbe Verhalten. Die Hauptachse der ellipsenförmigen Struktur liegt bei der niedrigsten Photonenenergie von 17 eV horizontal, das Zentrum liegt im Bereich $k_y < 0$. Mit zunehmender Photonenenergie nimmt die Ausdehnung der horizontalen Hauptachse ab, gleichzeitig wandert das Zentrum der Ellipse zu größeren Werten von k_y . Zwischen $E_{ph} = 19$ eV und $E_{ph} = 19.5$ eV erreicht das Zentrum der Ellipse den Wert $k_y = 0$, die Hauptachse der Ellipse liegt hier vertikal. Bei weiter zunehmender Photonenenergie wandert das Zentrum der Ellipse in den Bereich $k_y > 0$, die Ausdehnung der Ellipse in horizontaler Richtung nimmt zu, die Hauptachse ist nun wieder horizontal orientiert.

8.6.2.1 $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie

Zunächst soll nur das Verhalten von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie betrachtet werden. In Tabelle 8.1 sind die experimentellen Fermivektoren $k_{y,F}$ für die ellipsenförmige Kontur (Punkt 2 und Punkt 3) und die bogenförmige Kontur (Punkt 4) (siehe Abb. 8.19 und Abb. 8.20) zusammengestellt, bestimmt bei Photonenenergien zwischen 17 eV und 20.5 eV. Vermessen wurde ein größerer Bereich der Photonenenergie von 15 eV bis 22 eV. Existieren mehrere Messungen bei der selben Photonenenergie, so ist der Mittelwert angegeben. Die Werte sind mittels aller drei in Kap. 8.6.1 vorgestellten Methoden bestimmt. Der Fermivektor der bogenförmigen Struktur (Punkt 4) kann auf Grund der schwachen Ausprägung der Peaks nicht durch Extrapolation der Peakpositionen zum Ferminiveau bestimmt werden. Die Fehler liegen für alle drei Auswertungsmethoden bei $\Delta \mathbf{k} \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Kap. 8.6.2).

Die Untersuchung von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie, d.h. in Abhängigkeit von k_{\perp} , entspricht der Vermessung der \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene der Brillouinzone. \mathbf{k}_{\perp} verläuft in Richtung Γ -B, \mathbf{k}_y liegt senkrecht zur Richtung Γ -B und zu Γ -Z. Die beschriebene Geometrie ist in Abb. 8.23 skizziert.

Um die Variation der Fermivektoren in Abhängigkeit von k_{\perp} besser veranschaulichen zu können, ist in Abb. 8.24 der Schnitt durch den mittels LDA berechneten elektronenartigen Fermikörper von MoO_2 in der \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene abgebildet (siehe auch Abb. 6.7). Die theoretische Fermifläche dieser Ebene hat näherungsweise die Form einer Erdnuss. Durch die gestrichelten Linien senkrecht zu \mathbf{k}_{\perp} und senkrecht zur \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene sind Schnitte ins Blatt hinein skizziert, wie sie durch \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei unterschiedlichen Photonenenergien erzielt werden. Die Photonenenergie bestimmt den Betrag k_{\perp} . Die Krümmung dieser Linien auf Grund des Beitrags der senkrechten Impulskomponente ist vernachlässigt. Die Endpunkte der durch die Schnitte definierten Fermivektoren $\mathbf{k}_{y,F}$ sind durch rote Punkte gekennzeichnet, ihre Vermessung bei vielen Photonenenergien liefert den Umriss der Fermifläche.

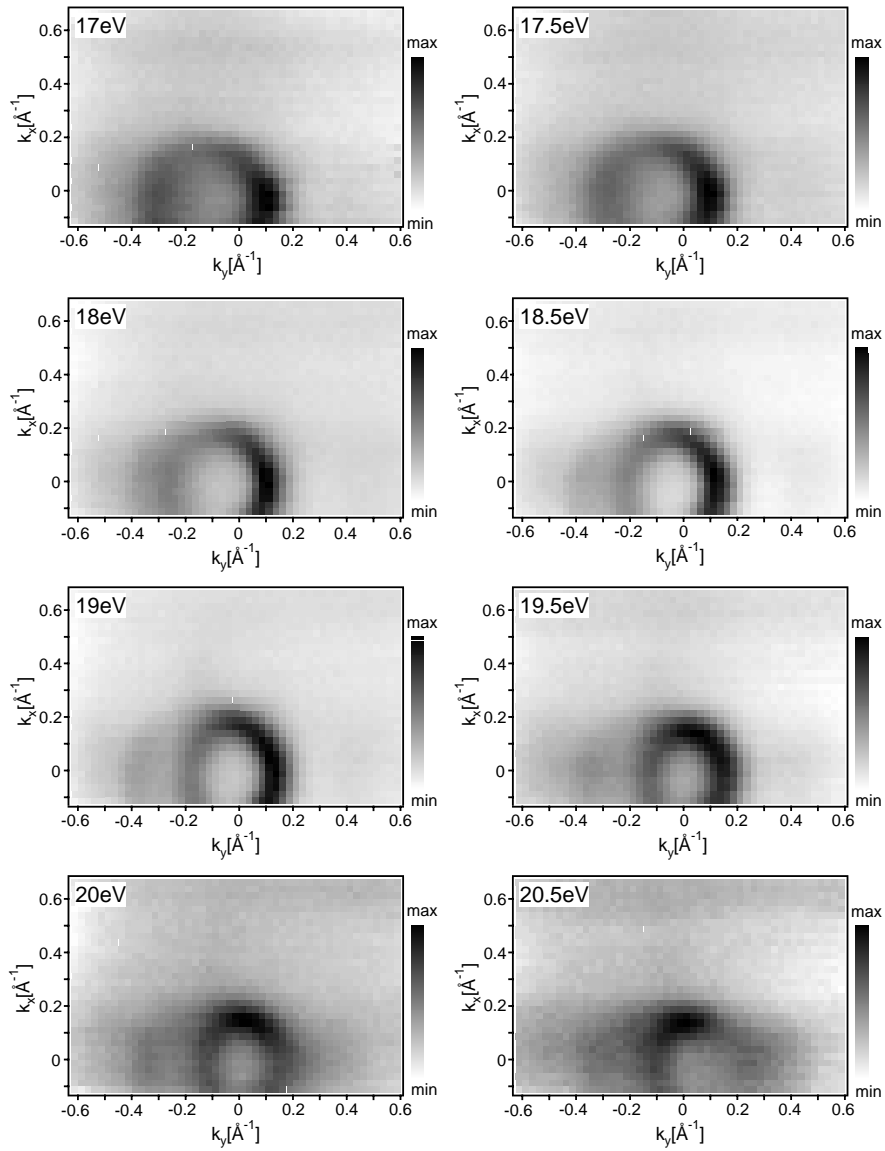


Abbildung 8.21: k_{\parallel} -Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei Photonenenergien zwischen 17 eV und 20.5 eV: Aufgetragen ist die Intensität am Fermi-niveau I in Abhängigkeit von k_x und k_y .

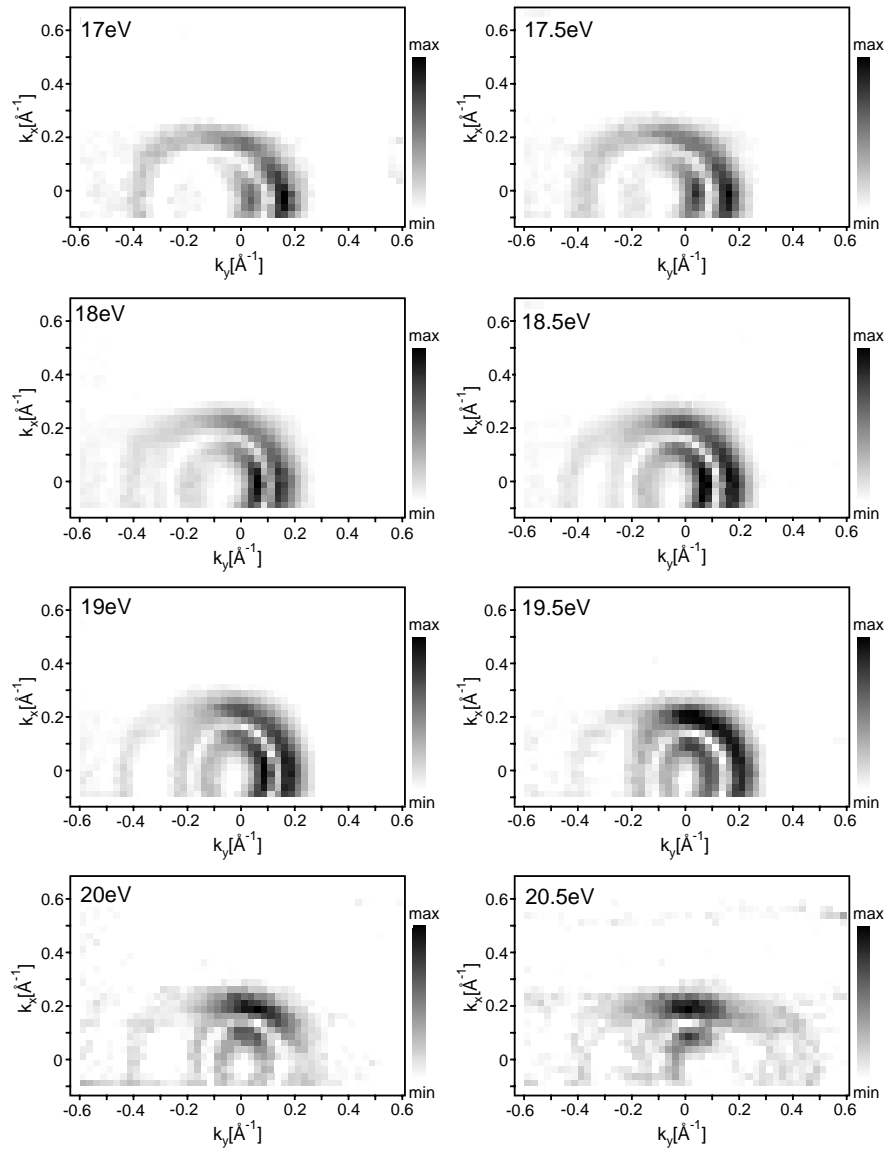


Abbildung 8.22: k_{\parallel} -Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei Photonenenergien zwischen 17 eV und 20.5 eV: Aufgetragen ist der Gradient der Intensität am Fermi-niveau $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_x und k_y .

	$k_{y,F} [\text{\AA}^{-1}]$							
	Methode 1 ARUPS-Intensität an E_F			Methode 2 $ \nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k}) $			Methode 3 Extrapolation	
$E_{ph} [\text{eV}]$	Bogen Pkt4	Ellipse Pkt2	Ellipse Pkt3	Bogen Pkt4	Ellipse Pkt2	Ellipse Pkt3	Ellipse Pkt2	Ellipse Pkt3
17		-0.312	0.118		-0.403	0.150	-0.312	0.119
17.5		-0.275	0.100		-0.363	0.163	-0.367	0.159
18	-0.350	-0.241	0.127	-0.412	-0.313	0.163	-0.347	0.139
18.5	-0.375	-0.200	0.125	-0.438	-0.263	0.188	-0.320	0.163
19	-0.364	-0.165	0.159	-0.433	-0.213	0.187	-0.232	0.194
19.5	-0.350	-0.125	0.150	-0.413	-0.163	0.213	-0.200	0.205
20	-0.320	-0.100	0.191	-0.388	-0.163	0.238		
20.5	-0.325	-0.125	0.275	-0.388	-0.163	0.313		

Tabelle 8.1: Fermivektoren $k_{y,F}$, bestimmt durch \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei unterschiedlichen Photonenenergien: Die Auswertung erfolgte mittels der maximalen Intensität am Fermi-niveau, dem maximalen Gradienten der Intensität und durch Extrapolation der Peakpositionen zu E_F . Die Punkte 1 bis 4 sind in Abb. 8.19 und Abb. 8.20 markiert.

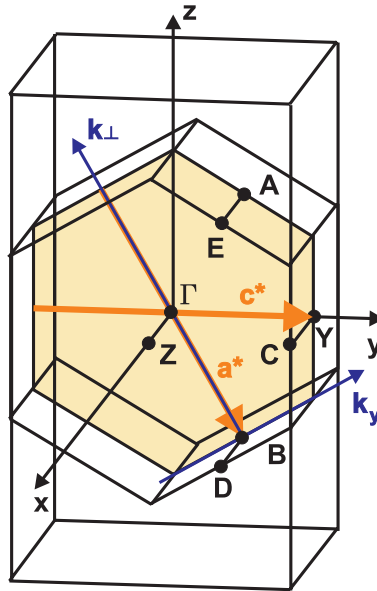


Abbildung 8.23: a^* - c^* -Ebene der Brillouinzone von MoO_2 , aufgespannt durch \mathbf{k}_{\perp} und \mathbf{k}_y bei Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

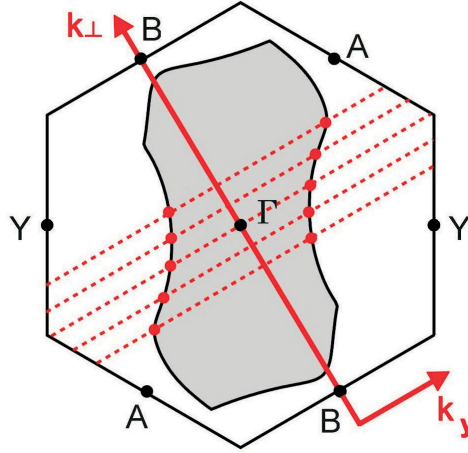


Abbildung 8.24: Schnitt durch die Brillouinzone und den Fermikörper von MoO_2 in der $\mathbf{a}^*\text{-c}^*$ -Ebene: \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche führen zu Schnitten durch die BZ senkrecht zu \mathbf{k}_{\perp} und senkrecht zur $\mathbf{a}^*\text{-c}^*$ -Ebene (gestrichelte Linien). Der Betrag von \mathbf{k}_{\perp} ist durch die Photonenenergie bestimmt. Die Endpunkte der entsprechenden Fermivektoren der erdnussförmigen Fermifläche sind durch rote Punkte gekennzeichnet.

Je größer der Bereich der Photonenenergie ist, desto größer ist auch der untersuchte Bereich der Brillouinzone in Richtung von \mathbf{k}_{\perp} . Die in Abb. 8.24 skizzierten Schnitte bestimmen auf Grund eines begrenzten Energiebereichs nur die Taille der „Erdnuss“.

In Abb. 8.25 sind die experimentellen Werte von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Die Ergebnisse aller drei Auswertungsmethoden sind dargestellt. Die Fermivektoren $k_{y,F}$ der elektronenartigen, ellipsenförmigen Struktur ergeben in Abhängigkeit von der Photonenenergien eine Fermiflächenkontur, die der in Abb. 8.24 mit roten Punkten markierten Kontur der theoretischen Fermifläche ähnelt. Sie beschreibt die Taille einer schräg liegenden „Erdnuss“. Um die Form zu verdeutlichen sind in Abb. 8.25 exemplarisch die mittels Methode 1 bestimmten Endpunkte der Fermivektoren mit einer Linie verbunden. Beide Enden der erdnussförmigen Fermifläche sind auf Grund des begrenzten Bereichs der Photonenenergie, in dem Peak A existiert, nicht vermessbar. Das Zentrum der „Erdnuss“ findet sich bei $E_{ph} \approx 19 \text{ eV}$, die dieser Photonenenergie entsprechenden Fermivektoren liegen symmetrisch um den Nullpunkt. Da die theoretische Fermifläche durch eine zum Γ -Punktsymmetrische „Erdnuss“ gegeben ist, kann vermutet werden, dass auch die experimentell bestimmte, erdnussförmige Fermifläche den Γ -Punkt als Zentrum aufweist. Die senkrechte Impulskomponente erreicht den Γ -Punkt daher bei $E_{ph} \approx 19 \text{ eV}$. Die Fermivektoren der bogenförmigen, lochartigen Struktur ergeben eine zusätzliche Fermiflächenkontur im Bereich $k_{y,F} < 0$.

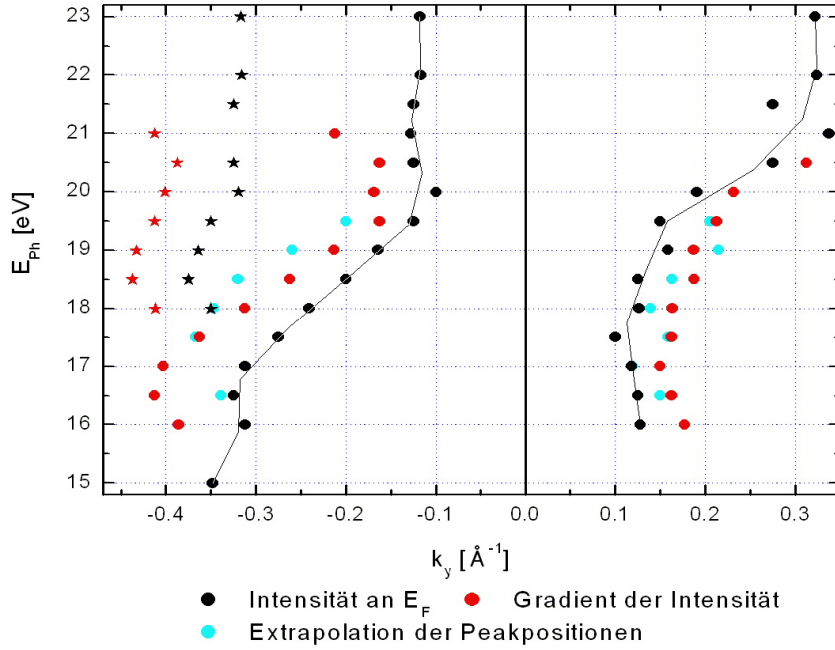


Abbildung 8.25: Fermivektoren $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie, gemessen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Die Fermivektoren der ellipsenförmigen Struktur sind mit Punkten, die der bogenförmigen Struktur mit Sternen gekennzeichnet.

Die quantitative Bestimmung der Fermifläche erfordert die Umrechnung der kinetischen Energie der Elektronen in k_{\perp} . Um die senkrechte Impulskomponente zu bestimmen wird die Näherungen Freier-Elektronen-Endzustände verwendet (siehe Kap. 2.3.1). k_{\perp} ist dann gegeben durch Gleichung 2.5. Das innere Potential der Probe kann mit Gleichung 2.4 abgeschätzt werden. Die experimentell vermessene Fermifläche lässt vermuten, dass \mathbf{k}_{\perp} bei einer Photonenenergie von 19 eV den Γ -Punkt erreicht. Bei $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ gilt dann $\mathbf{k}_{\perp} = n \cdot \mathbf{a}^*$, mit $n \in \mathbb{N}_0$. Das innere Potential $|E_0|$ sollte größenordnungsmäßig mit der Bindungsenergie der Unterkante des gesamten Valenzbandes übereinstimmen. Im Fall von MoO_2 wird das Valenzband gebildet durch alle O $2p$ -Zustände. Deren energetische Lage, bestimmt durch PES-Messungen und LDA-Rechnungen, lässt ein inneres Potential von $|E_0| \approx 8 \text{ eV}$ erwarten. Mit diesem Anhaltspunkt kann abgeschätzt werden, welche Brillouinzone vermessen wurde. Nur in der dritten Brillouinzone mit $n = 2$ ergibt sich ein sinnvoller Wert von $|E_0| \approx 7 \text{ eV}$. Dieser wird zur weiteren Auswertung verwendet.

Abb. 8.26 zeigt die experimentellen Werte von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} . Die Umrechnung der kinetischen Energien in k_{\perp} führt zu einer leichten Verzerrung im Vergleich zu Abb. 8.25. Auf Grund der Näherung Freier-Elektronen-Endzustände liegen die zu einer bestimmten

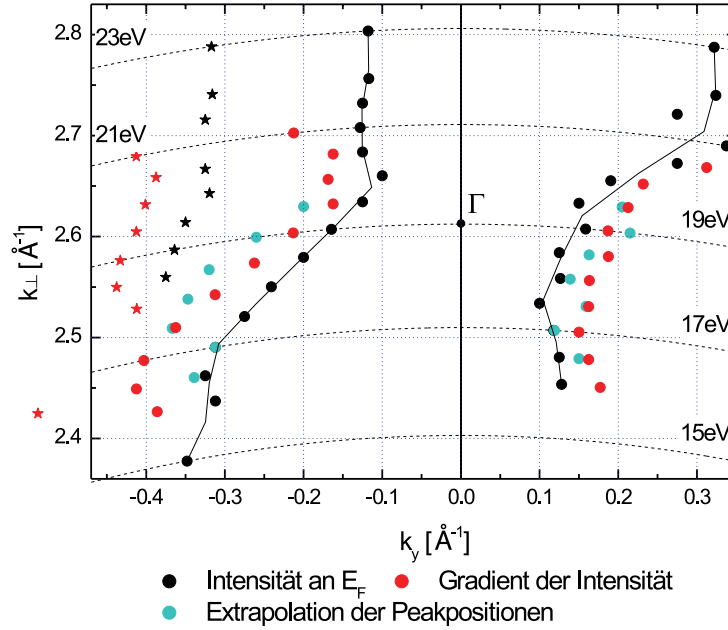


Abbildung 8.26: Fermivektoren $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von k_{\perp} : Die Fermivektoren der ellipsenförmigen Struktur sind mit Punkten, die der bogenförmigen Struktur mit Sternen gekennzeichnet. Einige Linien konstanter Photonenenergie sind schwarz gestrichelt eingezeichnet.

Photonenenergie gehörigen Werte von k_{\perp} auf einer Kreisbahn in Abhängigkeit von k_y . Für einige Photonenenergien sind die Kreisbahnen als gestrichelte Linien in Abb. 8.26 enthalten. Auch die Auftragung der experimentell bestimmten Fermivektoren in Abhängigkeit von k_{\perp} zeigt die erdnussförmige Kontur der elektronenartigen Fermifläche. Ihr Zentrum liegt jetzt bei $k_{\perp} = 2 \cdot a^* = 2.61 \text{ Å}^{-1}$ am Γ -Punkt der dritten Brillouinzone.

Die mit Hilfe der drei unterschiedlichen Auswertungsmethoden bestimmten Fermivektoren stehen für alle k_{\perp} in der gleichen Größenbeziehung zueinander. Auch die in Kap. 8.6.2 diskutierten Ergebnisse für $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ sind hiermit konsistent. Die mittels der Intensität am Fermi-niveau bestimmten Fermivektoren sind im Vergleich zu den Ergebnissen der anderen beiden Methoden in Richtung der besetzten Zustände verschoben. Die so bestimmte Ausdehnung der „Erdnuss“ ist am kleinsten, die Ausdehnung der lochartige Struktur ist am größten. Gradientenmethode und Extrapolation liefern durchgehend größere Fermivektoren als Methode 1, die „Erdnuss“ ist damit größer, die lochartige Fermifläche kleiner. Der Unterschied zu Methode 1 liegt bei allen Energien bei $0.05 \text{ Å}^{-1} \pm 0.02 \text{ Å}^{-1}$. Dies entspricht, je nach Größe des Fermivektors, einer Abweichung von 13% bis 60%. Methode 2 und 3 liefern im Rahmen des Fehlers gleichwertige Ergebnisse.

8.6.2.2 $k_{x,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie

In diesem Abschnitt soll die Ausdehnung der bei verschiedenen Photonenenergien vermessenen Fermiflächen (Abb. 8.21 und 8.22) in \mathbf{k}_x -Richtung untersucht werden. In Tabelle 8.2 sind die experimentell bestimmten Werte der Fermivektoren $k_{x,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie zusammengestellt. Die Fermivektoren wurden mittels aller drei in Kap. 8.6.1 beschriebenen Auswertungsmethoden bestimmt. Der Fehler aller drei Methoden wird zu $\Delta \mathbf{k} \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ abgeschätzt (siehe Kap. 8.6.2).

Die Untersuchung von $k_{x,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie, d.h. von k_{\perp} , entspricht der Vermessung der \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene der Brillouinzone. \mathbf{k}_{\perp} verläuft in Richtung Γ -B, \mathbf{k}_x liegt senkrecht dazu in Γ -Z-Richtung. Die beschriebene Geometrie ist in Abb. 8.27 skizziert. Es wird ein Schnitt durch den in Kap. 8.6.2.1 beschriebenen erdnussförmigen Fermikörper durchgeführt, der diesen unter einem Winkel von 31° bezüglich der langen Hauptachse schneidet und parallel zur Richtung Γ -Z liegt.

Die experimentell bestimmten Fermivektoren $k_{x,F}$ (siehe Tab. 8.2) sind in Abb. 8.28 in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Auf Grund des Messaufbaus am Synchrotron konnte nur der Bereich $k_x > -0.1 \text{ \AA}^{-1}$ vermessen werden. Da sich im Bereich $-0.1 \text{ \AA}^{-1} < k_x < 0$ keine Fermiflächenkontur befindet, sind in Abb. 8.28 nur die Fermivektoren mit $k_{x,F} > 0$ dargestellt.

Im Energiebereich $18 \text{ eV} < E_{ph} < 19.5 \text{ eV}$ erreicht $k_{x,F}$ sein Maximum. Bezüglich dieses Maximums nimmt $k_{x,F}$ sowohl zu größeren als auch zu kleineren Photonenenergien symmetrisch ab. Bei der Vermessung der Fermifläche in der \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -

	$k_{x,F} [\text{\AA}^{-1}]$ (Punkt 1)		
$E_{ph} [\text{eV}]$	Methode 1 Intensität an E_F	Methode 2 $ \nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k}) $	Methode 3 Extrapolation
17	0.144	0.188	0.1638
17.5	0.150	0.188	0.173
18	0.175	0.213	0.187
18.5	0.175	0.213	0.201
19	0.175	0.213	0.206
19.5	0.150	0.213	0.203
20	0.150	0.188	0.199
20.5	0.15	0.188	

Tabelle 8.2: Fermivektoren $k_{x,F}$, bestimmt durch \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei unterschiedlichen Photonenenergien: Die Auswertung erfolgte mittels der maximalen Intensität am Fermineau, dem maximalen Gradienten der Intensität und durch Extrapolation der Peakpositionen zu E_F . Punkt 1 ist in Abb. 8.19 und Abb. 8.20 markiert.

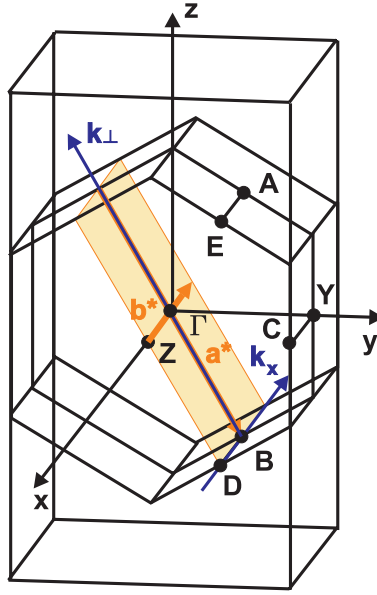


Abbildung 8.27: \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene der Brillouinzone von MoO_2 , aufgespannt durch \mathbf{k}_\perp und \mathbf{k}_x bei Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

Ebene (siehe Kap. 8.6.2.1) konnte aus der Symmetrie der experimentellen Fermifläche abgeleitet werden, dass bei einer Photonenenergie von $E_{ph} \approx 19 \text{ eV}$ die senkrechte Komponente des Impulses \mathbf{k}_\perp den Γ -Punkt erreicht. Bei der selben Photonenenergie sollte auch bei der Vermessung der \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene der Γ -Punkt erreicht werden. Die in Abb. 8.28 in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragenen Werte von $k_{x,F}$ bestätigen diese Annahme. Bei $E_{ph} \approx 19 \text{ eV}$ wird ein Symmetriepunkt erreicht, $k_{x,F}$ ist hier maximal. Bei $E_{ph} \approx 19 \text{ eV}$ gilt dann $\mathbf{k}_\perp = n \cdot \mathbf{a}^*$, mit $n \in \mathbb{N}_0$. Analog zu Kap. 8.6.2.1 ergibt sich mit der Näherung Freier-Elektronen-Endzustände in der dritten Brillouinzone ($n = 2$) ein inneres Potential $|E_0| \approx 7 \text{ eV}$. Die Berechnung von \mathbf{k}_\perp erfolgt mittels Gleichung 2.5.

In Abb. 8.29 ist $k_{x,F}$ in Abhängigkeit von der senkrechten Impulskomponente k_\perp aufgetragen. Auf Grund der Näherung Freier-Elektronen-Endzustände liegen die zu einer bestimmten Photonenenergie gehörigen Werte von k_\perp auf Kreisbahnen in Abhängigkeit von k_x . Einige Kreisbahnen sind in Abb. 8.29 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Auch bei der Auftragung von $k_{x,F}$ in Abhängigkeit von k_\perp zeigt sich die maximale Ausdehnung der Fermifläche im Bereich des Γ -Punkts bei etwa $2 \cdot a^* = 2.61 \text{ \AA}^{-1}$. Je nach Auswertungsmethode erreicht $k_{x,F}$ hier Werte zwischen 0.17 \AA^{-1} und 0.21 \AA^{-1} . Sowohl zu größeren als auch zu kleiner k_\perp nimmt die Ausdehnung in \mathbf{k}_x -Richtung auf Werte zwischen 0.1 \AA^{-1} und 0.17 \AA^{-1} ab. Es zeigt sich wieder die Tendenz, dass die mittels maximaler Intensität am Fermi-niveau bestimmten Fermivektoren der elektronenartigen Fermifläche kleiner sind als die Ergebnisse der beiden anderen Methoden.

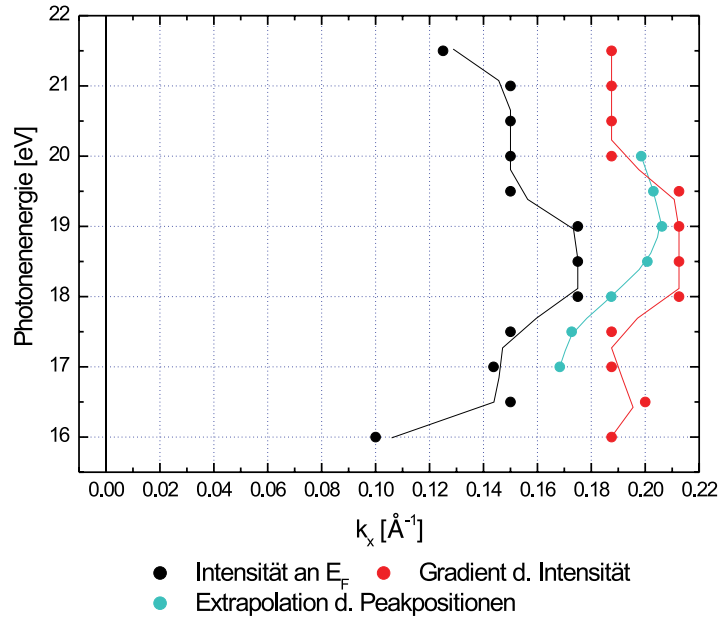


Abbildung 8.28: Fermivektoren $k_{x,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie, gemessen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

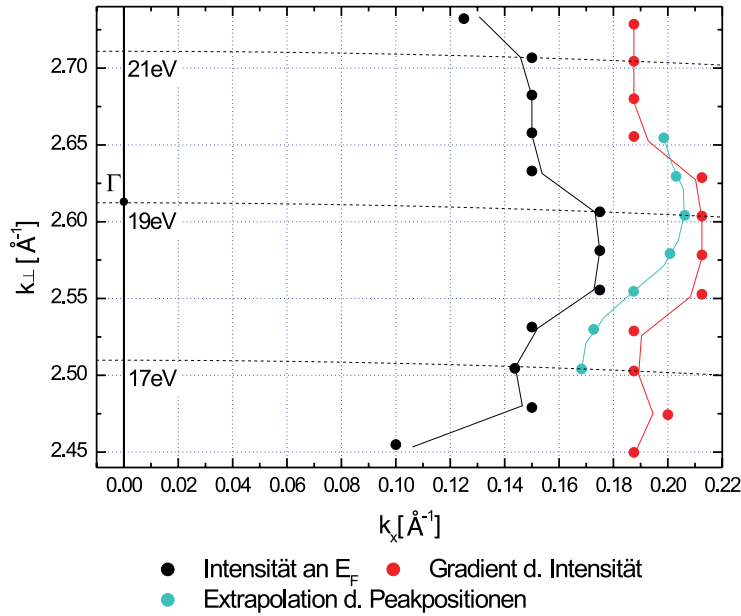


Abbildung 8.29: Fermivektoren $k_{x,F}$ in Abhängigkeit von der senkrechten Impuls-komponente k_{\perp} : Einige Linien konstanter Photonenenergie sind schwarz gestrichelt eingezeichnet.

8.6.3 Winkel-Energie-Messung an der MoO₂(100)-Oberfläche

Die Bestimmung der ARUPS-Intensität nahe dem Fermi-niveau in Abhängigkeit von den Emissionswinkeln Φ und Θ und der Photonenenergie ermöglicht die Vermessung des Fermikörpers. Im Experiment werden durch Variation von zwei Parametern und Festhalten des dritten zweidimensionale Schnitte im \mathbf{k} -Raum bestimmt, die Orientierung der Schnitte ist durch die Wahl der variierten Parameter festgelegt.

Eine mögliche Messgeometrie wurde in Kap. 8.6.2 diskutiert. Hierbei erfolgte die Aufnahme von ARUPS-Spektren bei Variation der beiden Emissionswinkel Φ und Θ bei fester Photonenenergie. Dieser Parametersatz ermöglicht die Vermessung von Fermiflächenscans in Abhängigkeit von k_x und k_y bei festem k_\perp . Bei Messungen an der MoO₂(100)-Oberfläche können in dieser Geometrie Schnitte durch den \mathbf{k} -Raum senkrecht zur Γ -B-Richtung untersucht werden⁵ (siehe Abb. 8.18).

Die Orientierung der vermessenen Fläche im \mathbf{k} -Raum ändert sich bei Aufnahme von sogenannten Winkel-Energie-Messungen. Hierbei wird die ARUPS-Intensität nahe dem Fermi-niveau bei Variation von einem der beiden Emissionswinkel, d.h. Φ **oder** Θ , und der Photonenenergie detektiert. Dieser Parametersatz führt zu Fermiflächenscans in Abhängigkeit von der senkrechten Impulskomponente k_\perp und einer der Parallelkomponenten (k_x **oder** k_y). Bei Messungen an der MoO₂(100)-Oberfläche wird der Schnitt durch den \mathbf{k} -Raum aufgespannt durch die Γ -B-Richtung und die Richtung der variierten Parallelkomponente.

Anders als bei der in Kap. 8.6.2 beschriebenen \mathbf{k}_\parallel -Messung liefert die Winkel-Energie-Messung ebene Schnitte im \mathbf{k} -Raum. Bei Auftragung der Winkel-Energie-Messung in Abhängigkeit von der Photonenenergie findet sich allerdings eine Verzerrung der experimentellen Fermifläche im Vergleich zur realen Fermifläche. Erst die Umrechnung der kinetischen Energie in k_\perp beseitigt diese Verzerrung. Die ehemals auf Geraden gelegenen Punkte gleicher Photonenenergie liegen jetzt auf Kreisbahnen (siehe Kap. 8.6.2.1).

Die Möglichkeit, durch Wahl eines anderen Parametersatzes unterschiedlich orientierte Schnitte durch den Fermikörper zu vermessen, kann von großem Vorteil sein. So weisen Einkristalle oft nur bevorzugte kristallografische Oberflächen auf. Erst durch die Untersuchung unterschiedlich orientierter Schnitte durch den \mathbf{k} -Raum, gemessen an ein und der selben Oberfläche, kann in diesem Fall der gesamte Fermikörper vermessen werden.

⁵Die Krümmung der vermessenen Fläche wird vernachlässigt.

8.6.3.1 Variation von k_y und der Photonenenergie

In diesem Kapitel werden Winkel-Energie-Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche vorgestellt, die unter Variation des Emissionswinkels Θ und der Photonenenergie aufgenommen wurden. Der Winkel Φ wird konstant gehalten. Die Variation des Winkels Θ führt zu einer Änderung von k_y , die Variation der Photonenenergie zu einer Änderung von k_\perp . \mathbf{k}_\perp verläuft parallel zur Richtung Γ -B, \mathbf{k}_y liegt senkrecht zu Γ -B und zu Γ -Z. Durch eine systematischen Variation von Θ und der Photonenenergie bei konstantem $\Phi = 0^\circ$ wird ein Schnitt durch den Fermikörper in der \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene durch den Γ -Punkt erreicht. Die beschriebene Geometrie ist in Abb. 8.30 skizziert.

Exakt der gleiche Schnitt wurde schon durch Auswertung der bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommenen \mathbf{k}_\parallel -Messungen in Kap. 8.6.2.1 untersucht. Dabei wurden aus den vollständigen \mathbf{k}_\parallel -Messungen lediglich die Fermivektoren mit $k_x = 0$ verwendet und in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Bei den im aktuellen Kapitel vorgestellten Winkel-Energie-Messungen wird nicht mehr zu jeder Photonenenergie eine gesamte \mathbf{k}_\parallel -Messung durchgeführt. Für jede Photonenenergie wird in Abhängigkeit von k_y nur die eine interessierende Zeile mit $k_x = 0$ vermessen. In Abhängigkeit von der Photonenenergie erfolgt eine Auftragung dieser Zeilen.

Die Winkel-Energie-Messung bringt eine große Zeitersparnis gegenüber dem in Kap. 8.6.2.1 beschriebenen Verfahren. Außerdem kann unter Benutzung einer veränderten Messgeometrie der gleiche Schnitt durch den Fermikörper

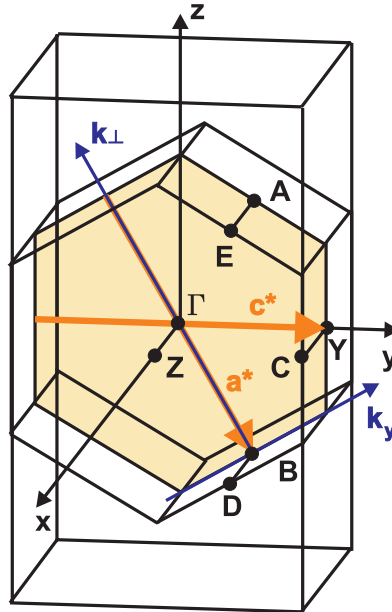


Abbildung 8.30: \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene der Brillouinzone von MoO_2 , aufgespannt durch \mathbf{k}_\perp und \mathbf{k}_y bei Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

untersucht werden, was Informationen über Reproduzierbarkeit und Fehler der Fermiflächenmessungen liefert.

Abbildung 8.31 zeigt die Winkel-Energie-Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Aufgetragen ist die über ein 120 meV breites Fenster am Ferminiveau integrierte PES-Intensität in Abhängigkeit von k_y und E_{ph} . k_y variiert zwischen -0.6 \AA^{-1} und $+0.6 \text{ \AA}^{-1}$, die Schrittweite beträgt 0.025 \AA^{-1} . Die Photonenenergie überstreicht den Bereich $13 \text{ eV} < E_{ph} < 26 \text{ eV}$. Der Wert der Intensität ist mit Hilfe einer Farbskala verdeutlicht.

Die Umrechnung der kinetischen Energie in die senkrechte Impulskomponente k_{\perp} erfolgt mittels Gleichung 2.5 unter Verwendung der Näherung Freier-Elektronen-Endzustände⁶. In Abb. 8.32 ist die Intensität am Ferminiveau in Abhängigkeit von k_y und k_{\perp} dargestellt. Exemplarisch sind für zwei Photonenenergien die Kreisbahnen gleicher Photonenenergie eingezeichnet.

Dieselbe Fermifläche, ausgewertet mittels des Gradienten der Intensität am Ferminiveau, ist in Abb. 8.33 dargestellt. Aufgetragen ist $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_y und k_{\perp} . Es ist die für diese Methode typische Doppelstruktur der Konturen zu erkennen, die realen Konturen liegen auf der unbesetzten Seite der Fermifläche. Trotz der veränderten Normierungsprozedur (siehe Kap. 8.6.1) war es nicht möglich, alle von der Fermifläche unabhängigen Intensitätsvariationen vollständig zu korrigieren. Vor allem in Abhängigkeit vom Winkel Θ , d.h. in Richtung von \mathbf{k}_y , findet ein Intensitätsabfall vom Zentrum zum Rand des Bildes statt, der nicht im Zusammenhang mit der realen Fermifläche steht. Diese nicht

⁶ $|E_0| \approx 7 \text{ eV}$, siehe Kap. 8.6.2.1

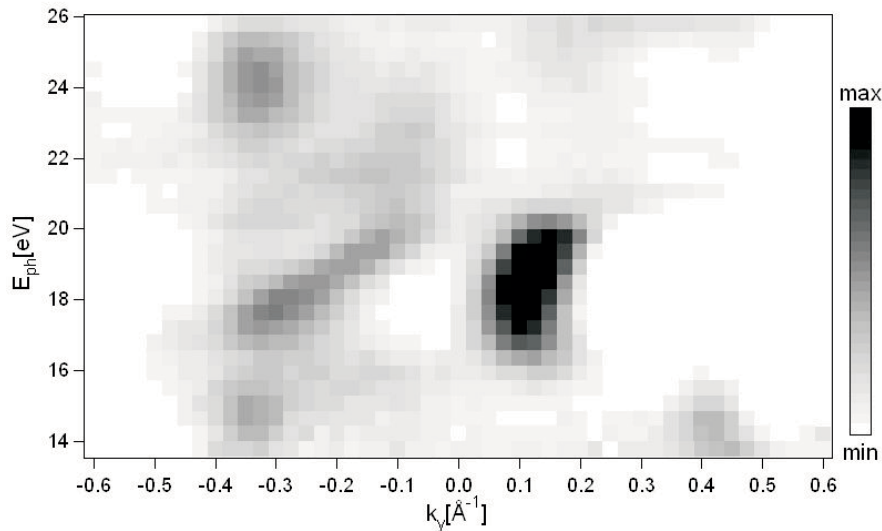


Abbildung 8.31: Winkel-Energie-Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Aufgetragen ist die Intensität am Ferminiveau in Abhängigkeit von k_y und E_{ph}

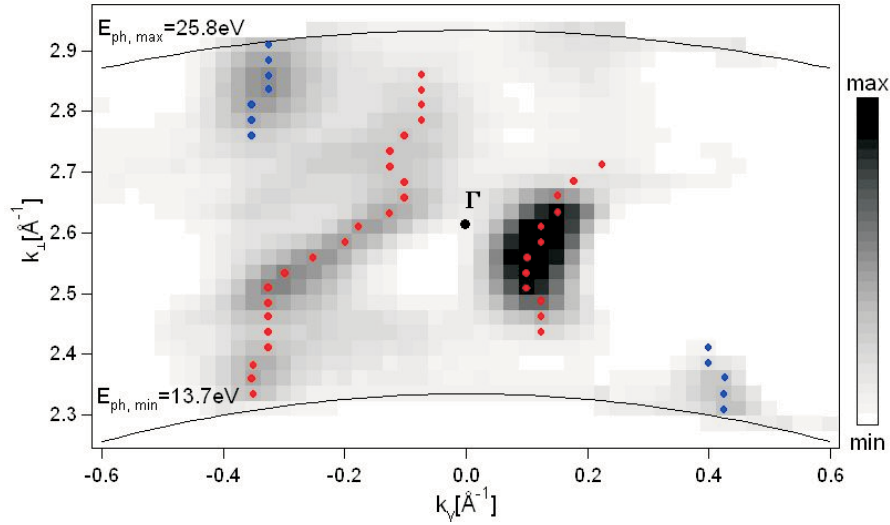


Abbildung 8.32: Winkel-Energie-Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Aufgetragen ist die Intensität am Fermi-Niveau I in Abhängigkeit von k_y und k_\perp . Exemplarisch sind zwei Linien konstanter Photonenenergie eingezeichnet. Mit roten Punkten sind die Konturen der elektronenartigen Fermifläche markiert, mit blauen Punkten die der lochartigen.

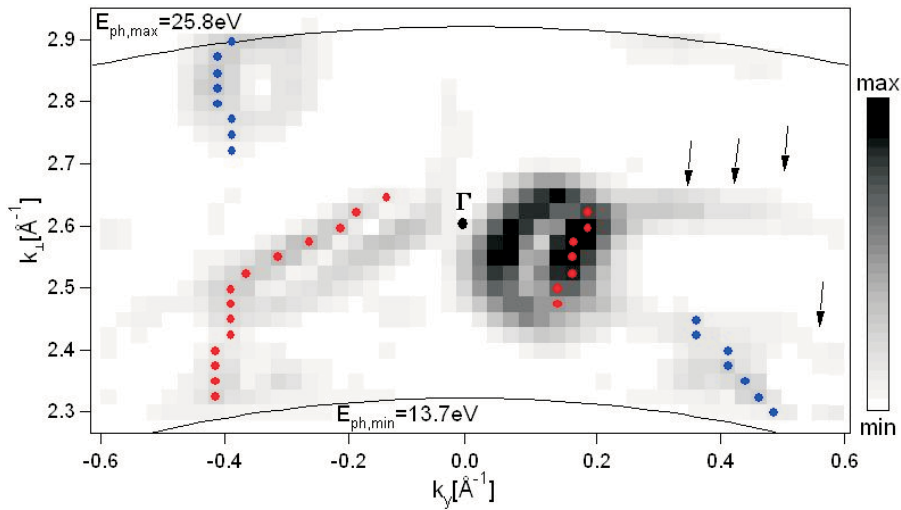


Abbildung 8.33: Winkel-Energie-Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Aufgetragen ist der Gradient der Intensität am Fermi-Niveau $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_y und k_\perp . Exemplarisch sind zwei Linien konstanter Photonenenergie eingezeichnet. Mit roten Punkten sind die Konturen der elektronenartigen Fermifläche markiert, mit blauen Punkten die der lochartigen. Die schwarzen Pfeile verdeutlichen durch Normierung erzeugte Artefakte.

korrigierten Intensitätsvariationen führen bei Auswertung der Fermifläche mittels der Gradientenmethode zu Artefakten. In Abb. 8.33 sind die entsprechenden Strukturen mit Pfeilen markiert.

Sowohl in Abb. 8.32 als auch in Abb. 8.33 ist um den Γ -Punkt bei $k_{\perp} = 2 \cdot a^* = 2.613 \text{ \AA}^{-1}$ die Taille der schon in Kap. 8.6.2.1 beobachteten erdnussförmigen Fermifläche zu erkennen. Eine Analyse der einzelnen Spektren zeigt, dass der die Fermifläche erzeugende Peak innerhalb der erdnussförmigen Kontur existiert, sich für $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_F$ dem Ferminiveau nähert und dieses bei $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$ kreuzt. Die Fermifläche hat also elektronenartigen Charakter, in Übereinstimmung mit Kap. 8.6.2.1. Die Konturen der erdnussförmigen, elektronenartigen Fermifläche sind mit roten Punkten gekennzeichnet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kap. 8.6.2.1 existieren außerdem Teile von zwei lochartigen Fermiflächenblättern, deren Konturen mit blauen Punkten markiert sind.

Die Auftragung der Intensität am Ferminiveau liefert bessere Ergebnisse als die Gradientenmethode. Mittels Auswertung der Intensität am Ferminiveau kann ein größerer k_{\perp} -Bereich aufgelöst und vermessen werden.

8.6.3.2 Variation von k_x und der Photonenenergie

Durch Vermessung der PES-Intensität nahe dem Ferminiveau unter systematischer Variation des Emissionswinkels Φ und der Photonenenergie bei konstantem Winkel $\Theta = 0^\circ$ wird ein Schnitt in der $\mathbf{a}^*-\mathbf{b}^*$ -Ebene durch den Γ -Punkt erreicht.

\mathbf{k}_{\perp} verläuft in Richtung Γ -B, \mathbf{k}_x liegt senkrecht dazu in Γ -Z-Richtung. Die Geometrie ist in Abb. 8.34 dargestellt.

Der gleiche Schnitt durch den Fermikörper wurde schon durch Auswertung der bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommenen \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen in Kap. 8.6.2.2 untersucht. Aus vollständigen \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen wurden nur die Zeilen mit $k_y = 0$ verwendet und in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Es ist also wieder mittels zweier unterschiedlicher Messgeometrien die Untersuchung des gleichen Schnittes durch den Fermikörper möglich.

Abbildung 8.35 zeigt die Winkel-Energie-Messung im Energiebereich $13 \text{ eV} < E_{ph} < 26 \text{ eV}$. Aufgetragen ist die Intensität am Ferminiveau in Abhängigkeit von k_x und E_{ph} . k_x ist begrenzt durch den der verwendeten ARUPS-Apparatur zugänglichen \mathbf{k} -Bereich von $k_x > -0.1 \text{ \AA}^{-1}$ und variiert zwischen -0.1 \AA^{-1} und $+0.675 \text{ \AA}^{-1}$. Die Schrittweite von \mathbf{k}_x beträgt 0.025 \AA^{-1} . Die Berechnung der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} erfolgt mittels Gleichung 2.5 unter Verwendung der Näherung Freier-Elektronen-Endzustände⁷. In Abb. 8.36 ist die Intensität am Ferminiveau in Abhängigkeit von k_x und k_{\perp} dargestellt. Exemplarisch sind zwei Kreisbahnen gleicher Photonenenergie eingezeichnet.

⁷ $|E_0| \approx 7 \text{ eV}$, siehe Kap. 8.6.1

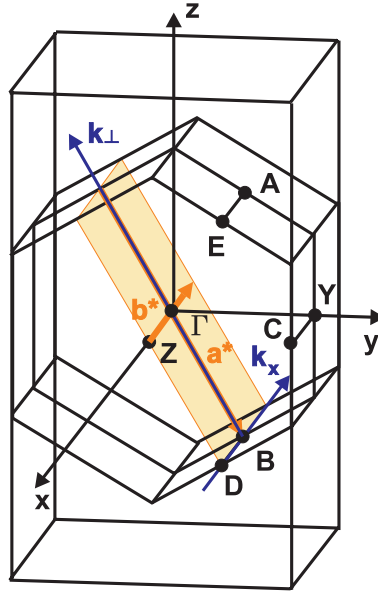


Abbildung 8.34: a^* - b^* -Ebene der Brillouinzone von MoO_2 , aufgespannt durch \mathbf{k}_\perp und \mathbf{k}_x bei Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

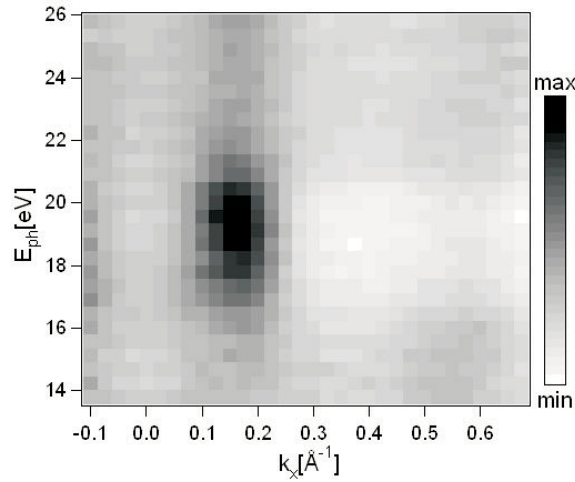


Abbildung 8.35: Winkel-Energie-Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Aufgetragen ist die Intensität am Fermi-niveau in Abhängigkeit von k_x und E_{ph} .

Die entsprechende mittels Gradientenmethode ausgewertete Fermifläche ist in Abb. 8.37 dargestellt. Aufgetragen ist $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_x und k_\perp . Sichtbar wird die für die Gradientenmethode typische Doppelstruktur der Fermiflächenkonturen. Durch die Normierungsprozedur (siehe Kap. 8.6.1) erzeugte Artefakte sind mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet. Der Schnitt in der a^* - b^* -Ebene verläuft schräg durch die Taille der in Kap. 8.6.2.1 und Kap. 8.6.3.1 vermessenen, erdnussförmigen, elektronenartigen Fermifläche.

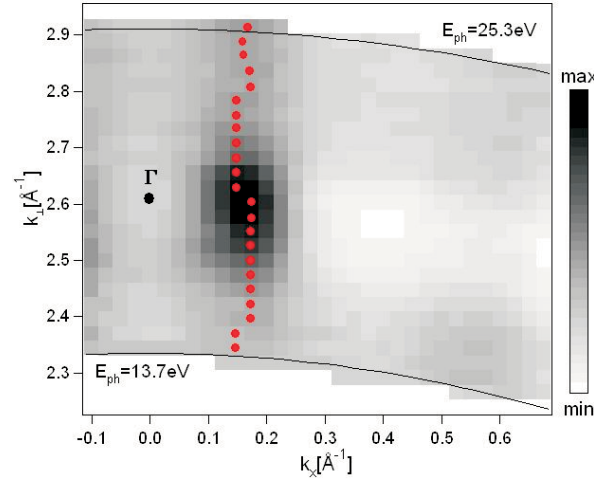


Abbildung 8.36: Winkel-Energie-Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Aufgetragen ist die Intensität am Fermi-Niveau in Abhängigkeit von k_x und k_\perp . Exemplarisch sind zwei Linien gleicher Photonenenergie eingezeichnet. Mit roten Punkten sind die Konturen der elektronenartigen Fermifläche markiert.

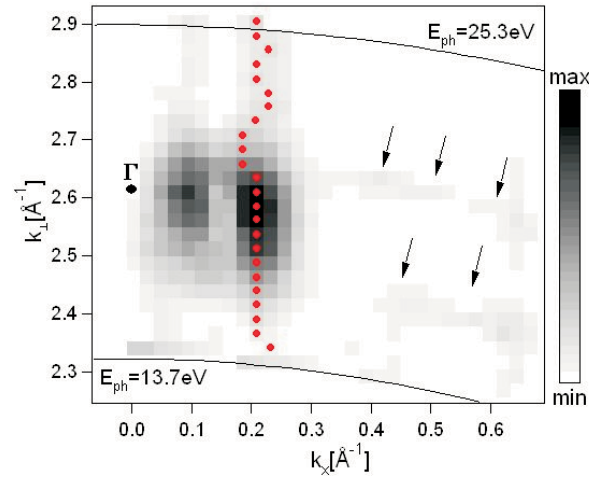


Abbildung 8.37: Winkel-Energie-Messung an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Aufgetragen ist der Gradient der Intensität am Fermi-Niveau $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_x und k_\perp . Exemplarisch sind zwei Linien gleicher Photonenenergie eingezeichnet. Mit roten Punkten sind die Konturen der elektronenartigen Fermifläche markiert. Die schwarzen Pfeile verdeutlichen durch Normierung erzeugte Artefakte.

Die roten Punkte in Abb. 8.36 und Abb. 8.37 markieren die experimentell bestimmten Konturen der Fermifläche. Eine Analyse der einzelnen Spektren bestätigt den elektronenartigen Charakter. Der Wert von k_x bleibt nahezu konstant über den gesamten untersuchten Bereich von k_\perp . Bei Vermessung der maximalen Intensität am Fermi-Niveau ergibt sich $k_{x,F} \approx 0.18 \text{ \AA}^{-1}$, die

Gradientenmethode liefert $k_{x,F} \approx 0.21 \text{ \AA}^{-1}$. Die entsprechenden Messungen in Kap. 8.6.2.2 zeigen übereinstimmende Werte von $k_{x,F}$ am Γ -Punkt. Allerdings bleibt dort der Fermivektor nicht konstant über den gesamten k_{\perp} -Bereich, sondern weist am Γ -Punkt den größten Wert auf und nimmt zu größeren und zu kleineren k_{\perp} hin leicht ab (siehe Abb. 8.29).

8.6.4 Fermiflächenscans in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche

Auch an der (10-1)-Oberfläche von MoO_2 wurden Fermiflächenmessungen durchgeführt. Die Wahl der Kristalloberfläche legt die Orientierung der Schnittebenen durch den Fermikörper fest. Die Untersuchung der (10-1)-Oberfläche ermöglicht die Vermessung von an der (100)-Oberfläche nicht durchführbaren Schnitten durch den \mathbf{k} -Raum. Bei Messung von \mathbf{k}_{\parallel} -Scans an der (10-1)-Oberfläche von MoO_2 erfolgen die Schnitte senkrecht zur Γ -A-Richtung, d.h. senkrecht zu $(\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*)$. Die Variation des Winkels Φ führt zu einer Änderung von k_x , die Variation von Θ zu einer Änderung von k_y . \mathbf{k}_x liegt in Richtung von Γ -Z, \mathbf{k}_y liegt senkrecht zu Γ -Z und Γ -A. Ein möglicher Schnitt durch den \mathbf{k} -Raum, dargestellt unter Vernachlässigung der Krümmung der Fläche bei \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen, ist in Abb. 8.38 gezeigt.

Abb. 8.39 zeigt eine \mathbf{k}_{\parallel} -Messung an der (10-1)-Oberfläche von MoO_2 , aufgenommen bei einer festen Photonenenergie von $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ unter Variation der Emissionswinkel Φ und Θ . Aufgetragen ist die über ein 120 meV breites

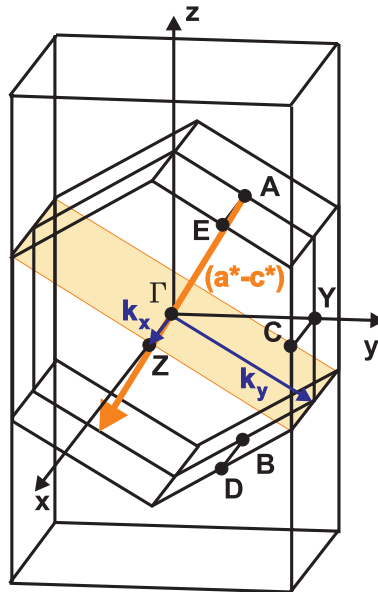


Abbildung 8.38: Exemplarischer Schnitt durch die Brillouinzone bei \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche: Die Krümmung der Fläche ist vernachlässigt.

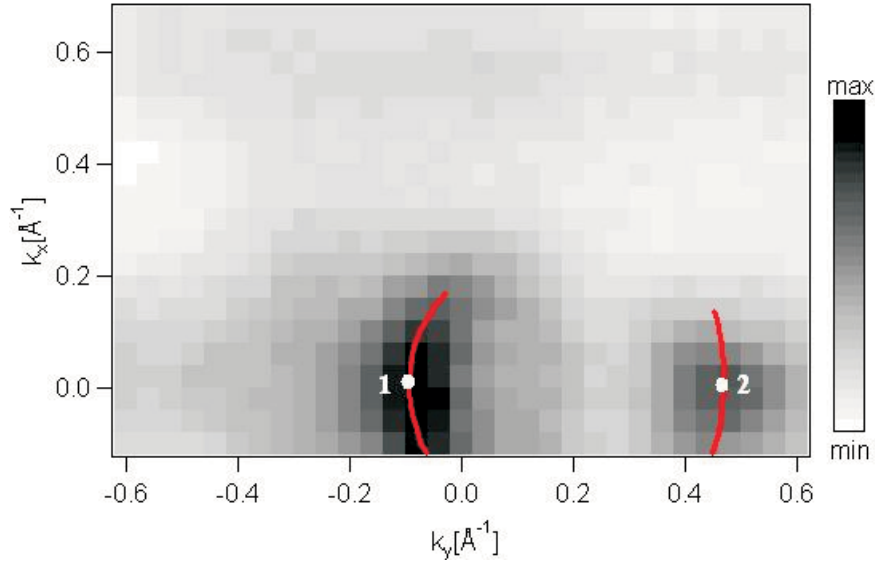


Abbildung 8.39: k_{\parallel} -Messung an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche bei $E_{ph} = 19\text{ eV}$: Aufgetragen ist die Intensität am Ferminiveau I in Abhängigkeit von k_x und k_y , die roten Linien verdeutlichen Konturen maximaler Intensität. Die Punkte 1 und 2 markieren die Fermivektoren in k_y -Richtung.

Fenster am Ferminiveau integrierte Intensität in Abhängigkeit von k_x und k_y (Methode 1). Die Schrittweite beträgt 0.04 Å^{-1} .

Da die an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche gemessenen PES-Strukturen im Vergleich zu entsprechenden Strukturen der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche relativ schwach ausgeprägt sind, sind die Fermiflächenmessungen an der $(10\text{-}1)$ -Oberfläche von deutlich schlechterer Qualität als die an der (100) -Oberfläche. Die Intensitätsvariation in Abhängigkeit vom Emissionswinkel ist schwächer, die Fermiflächenkonturen haben dementsprechend geringeren Kontrast zum Untergrund.

In Abb. 8.39 sind um den Nullpunkt zwei nicht zusammenhängende Strukturen maximaler Intensität zu erkennen, markiert durch rote Linien. Die Strukturen liegen in k_x -Richtung in etwa symmetrisch um den Nullpunkt, nicht jedoch in k_y -Richtung. Ihre Ausdehnung in k_y -Richtung bei $k_x = 0$ ist mit weißen Punkten markiert (Punkt 1 und Punkt 2), es findet sich $k_{yF,1} = -0.08\text{ Å}^{-1}$ und $k_{yF,2} = 0.48\text{ Å}^{-1}$. Zwar sind die Photoemissionspeaks, welche diese beiden Fermiflächenkonturen erzeugen, nur schwach ausgeprägt (siehe Abb. 8.17). Bei Variation des Emissionswinkels Θ ist dennoch deutlich zu erkennen, dass im Bereich $6^\circ > \Theta > -2^\circ$ mit abnehmendem Θ ein Peak zum Ferminiveau läuft und dieses bei $\Theta \approx -3^\circ$ schneidet. Dieser Schnittpunkt entspricht dem Fermivektor $\mathbf{k}_{yF,1}$. Das zugehörige Band ist also im Bereich $k_y > -0.08\text{ Å}^{-1}$ mit Elektronen besetzt. Der dem Fermivektor $\mathbf{k}_{yF,2}$ entsprechende Schnittpunkt liegt außerhalb des in Abb. 8.17 dargestellten Winkelbereichs bei $\Theta \approx 14.5^\circ$. Das entsprechende

Band ist im Bereich $k_y < 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ mit Elektronen besetzt.

Auf Grund der geringen Qualität der ARUPS-Spektren ist nicht ersichtlich, ob ein einziges Band für beide Schnittpunkte verantwortlich ist oder ob zwei unterschiedliche Bänder jeweils einen Schnittpunkt erzeugen. Der das Fermi-niveau kreuzende Peak kann nicht über den gesamten Winkelbereich verfolgt werden. Im Winkelbereich zwischen den beiden Kreuzungspunkten ist er teilweise nicht mehr zu lokalisieren. Schneidet ein einziges Band an Punkt 1 und Punkt 2 das Fermi-niveau, so liegt im Bereich $k_{yF,1} < k_y < k_{yF,2}$ eine elektronenartige Fermifläche vor. Die beiden Fermivektoren müssen dann zur Kontur der laut LDA-Rechnungen einzigen elektronenartigen Fermifläche gehören, der punktsymmetrisch zum Γ -Punkt liegenden erdnussförmigen Fermifläche. Werden die zwei Schnittpunkte von unterschiedlichen Bändern erzeugt, so kann maximal einer von ihnen zur Kontur der elektronenartigen Fermifläche gehören. Der zweite oder auch beide müssen zur Kontur einer der laut LDA-Rechnung zwei lochartigen Fermiflächen beitragen. Eine genaue Diskussion und der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Fermiflächen aus LDA-Rechnungen erfolgt in Kap. 8.6.5.2.

Die Fermiflächenmessung bei $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ an der (10-1)-Oberfläche wurde auch mit der Gradientenmethode ausgewertet. Abb. 8.40 zeigt den Gradienten der Intensität am Fermi-niveau $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_y und k_x . Die realen Konturen auf der unbesetzten Seite der Fermifläche sind mit roten Linien markiert. Für die Ausdehnung der Fermifläche in Richtung von \mathbf{k}_y bei $k_x = 0$ ergibt sich $k_{yF,1} = -0.14 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{yF,2} = 0.58 \text{ \AA}^{-1}$. Die Ergebnisse der Gradientenmethode sind, wie schon in den vorherigen Kapiteln beobachtet, im Vergleich zu Methode 1 in Richtung der unbesetzten Zustände verschoben. Auswertung der Spektren mittels Vermessung der Peakpositionen und Extrapolation zum Fermi-niveau ist auf Grund der schwach ausgeprägten Photoemissionsstrukturen der (10-1)-Oberfläche nicht möglich.

Um auch an der $\text{MoO}_2(10-1)$ -Oberfläche die Variation der senkrechten Impulskomponente \mathbf{k}_\perp zu realisieren, wurden Fermiflächenmessungen bei unterschiedlichen Photonenenergien durchgeführt. Der in Abb. 8.39 untersuchte Bereich von \mathbf{k}_\parallel wurde mit Photonenenergien zwischen 14 eV und 22 eV vermessen, die Schrittweite der Photonenenergie betrug 1 eV. Für $E_{ph} < 14 \text{ eV}$ und $E_{ph} > 22 \text{ eV}$ ist eine Fermiflächenmessung nicht möglich, da in diesem Bereich der die Fermifläche erzeugende Photoemissionspeak zu schwach ausgeprägt ist. Abb. 8.41 zeigt für acht Photonenenergien die Intensität am Fermi-niveau in Abhängigkeit von k_x und k_y . Der Kontrast der Fermiflächenkonturen zum Untergrund ist bei allen Photonenenergien relativ schlecht, die Intensitätsvariation ist deutlich geringer als bei entsprechenden Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Bei der Mehrzahl der verwendeten Photonenenergien ist die Variation der Intensität am Fermi-niveau zu gering, um die Auswertung mittels der Gradientenmethode zu ermöglichen.

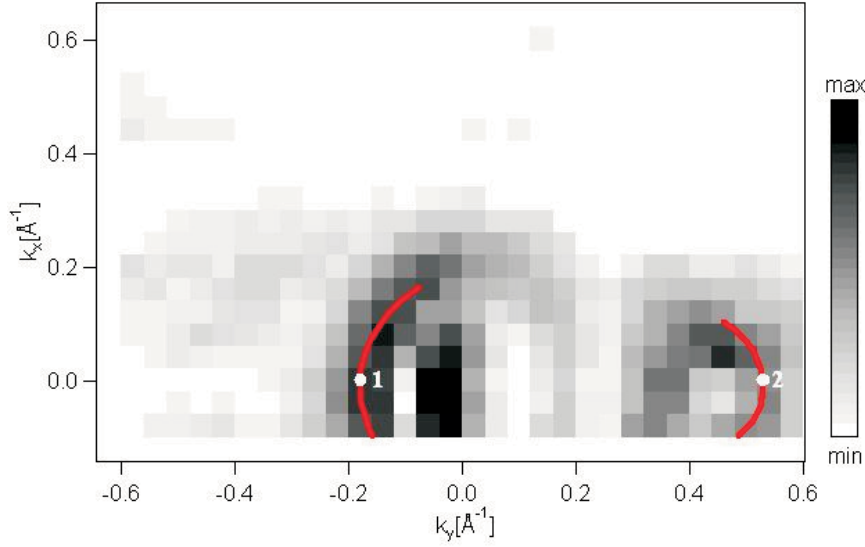


Abbildung 8.40: \mathbf{k}_{\parallel} -Messung an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche bei $E_{ph} = 19\text{ eV}$: Aufgetragen ist der Gradient der Intensität am Ferminiveau $|\nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k})|$ in Abhängigkeit von k_y und k_x . Die roten Linien verdeutlichen Konturen maximaler Intensität. Die Punkte 1 und 2 markieren die Fermivektoren in \mathbf{k}_y -Richtung.

Aus diesem Grund wird diese Methode nur bei den wenigen Energien verwendet, bei denen die Intensitätsvariation ausreichend ist.

Bei allen Photonenenergien ergeben sich zwei getrennte Fermiflächenstrukturen. Der gemeinsame Schwerpunkt der beiden Strukturen liegt bei kleinen Photonenenergien im Zentrum des Bildes, wandert mit zunehmender Photonenenergie in den Bereich $k_y > 0$, und kehrt bei großen Energien wieder zum Zentrum zurück.

8.6.4.1 $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie

In diesem Kapitel soll das Verhalten von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie untersucht werden. In Tabelle 8.3 sind die experimentellen Fermivektoren zusammengestellt, vermessen bei Photonenenergien zwischen 14 eV und 22 eV.

Neben den in Abb. 8.39 und Abb. 8.40 markierten Fermiflächenkonturen existiert bei manchen Photonenenergien eine weitere, schwach ausgeprägte Kontur im Bereich $k_{y,F} \approx -0.4\text{ Å}^{-1}$. Der entsprechende Fermivektor ist ebenfalls in der Tabelle 8.3 unter Punkt 3 aufgeführt. Die Auswertung der Fermivektoren erfolgte mittels der Intensität am Ferminiveau und, falls möglich, mittels der Gradientenmethode. Der Fehler ist durch die \mathbf{k} -Auflösung der Messung gegeben und beträgt $\Delta \mathbf{k} \approx 0.04\text{ Å}^{-1}$. Die Bestimmung der Peakpositionen und Extrapolation zum Ferminiveau war bei keiner der verwendeten Photonenenergien durchführbar.

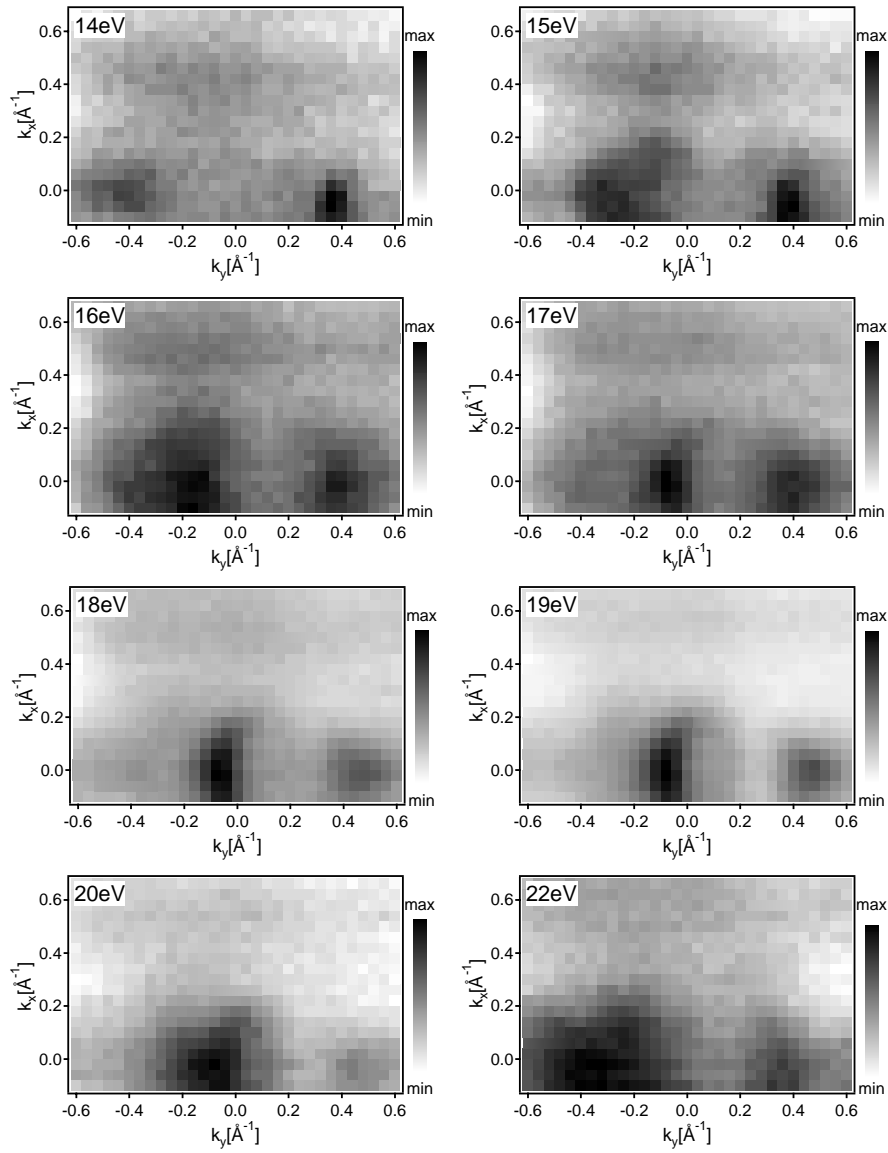


Abbildung 8.41: \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(10-1)$ -Oberfläche bei Photonenenergien zwischen 14 eV und 22 eV: Aufgetragen ist die Intensität $I(\mathbf{k})$ am Ferminiveau in Abhängigkeit von k_x und k_y .

	$k_{y,F} [\text{\AA}^{-1}]$				
	Methode 1 ARUPS-Intensität an E_F			Methode 2 $ \nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k}) $	
$E_{ph} [\text{eV}]$	Pkt3	Pkt1	Pkt2	Pkt1	Pkt2
14		-0.44	0.36		
15		-0.28	0.40		
16	-0.40	-0.16	0.40		
17	-0.38	-0.08	0.40	-0.14	0.50
18	-0.36	-0.08	0.48	-0.14	0.54
19		-0.08	0.48	-0.18	0.54
20		-0.08	0.48		
21		-0.12	0.36		
22		-0.36	0.36		

Tabelle 8.3: Fermivektoren $k_{y,F}$ bestimmt aus \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der (10-1)-Fläche bei unterschiedlichen Photonenenergien: Die Auswertung erfolgte mittels der maximalen Intensität am Fermineveau und dem maximalen Gradienten der Intensität. Die Punkte 1 und 2 sind in Abb. 8.39 und Abb. 8.40 markiert. Die zu Punkt 3 gehörige Kontur existiert nicht bei $E_{ph} = 19 \text{ eV}$, Punkt 3 ist daher nicht markiert.

Die Vermessung von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie an der (10-1)-Oberfläche entspricht einem Schnitt in der \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene durch die Brillouinzone. Der gleiche Schnitt wurde schon durch Vermessung von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche untersucht. Bei Messung an der (10-1)-Oberfläche liegt \mathbf{k}_{\perp} in Richtung von Γ -A, \mathbf{k}_y liegt senkrecht zu Γ -A und zu Γ -Z. Die beschriebene Geometrie ist in Abb. 8.42 skizziert.

In Abb. 8.43 sind die experimentellen Werte der Fermivektoren $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Es finden sich zwei bogenförmige Fermiflächenkonturen. Die Fermivektoren liegen bei $E_{ph} = 22 \text{ eV}$ symmetrisch um den Nullpunkt, wandern mit abnehmender Photonenenergie in Richtung positiver k_y und erreichen ihren Maximalwert bei $E_{ph} \approx 18 \text{ eV}$. Bei weiter abnehmender Photonenenergie bewegen sich die Fermivektoren wieder in Richtung kleinerer \mathbf{k}_y , bei $E_{ph} = 14 \text{ eV}$ kehren sie in etwa in die Ausgangslage zurück.

Die Berechnung der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} erfolgt mittels Gleichung 2.5. Sowohl das innere Potential $|E_0|$ als auch die Austrittsarbeit ϕ soll-

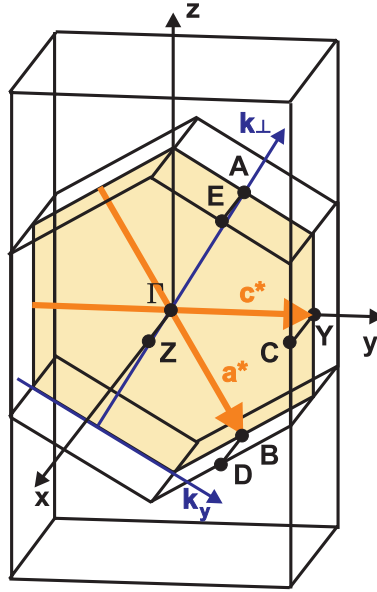


Abbildung 8.42: a^* - c^* -Ebene der Brillouinzone von MoO_2 , aufgespannt durch \mathbf{k}_\perp und \mathbf{k}_y bei Messung an der (10-1)-Oberfläche

ten nur eine geringe Abhängigkeit von der untersuchten Kristalloberfläche aufweisen. Für die Austrittsarbeit wird daher der an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bestimmte Wert von $\phi = 5 \text{ eV}$ verwendet (siehe Kap. 8.6.1), die mögliche Abweichung auf Grund der veränderten Kristalloberfläche wird mit einem Fehler von $\Delta\phi \approx \pm 1.5 \text{ eV}$ berücksichtigt. Das innere Potential wurde in Kap. 8.6.2.1 mittels der Näherung Freier-Elektronen-Endzustände und unter Berücksichtigung der Symmetrie der experimentell bestimmten, elektronenartigen Fermifläche zu $|E_0| \approx 7 \text{ eV}$ abgeschätzt. Auch hier wird eine mögliche Abweichung, bedingt durch die unterschiedliche Kristalloberfläche, durch einen Fehler von $\Delta|E_0| \approx \pm 1.5 \text{ eV}$ berücksichtigt.

Abb. 8.44 zeigt die experimentellen Werte von $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der senkrechten Impulskomponente k_\perp . Exemplarisch sind einige Kreisbahnen konstanter Photonenenergie als gestrichelte Linien eingezeichnet. Auch die Auftragung der Fermivektoren in Abhängigkeit von k_\perp ergibt die zwei schon beschriebenen, bogenförmigen Fermiflächenkonturen. Es ist wieder zu beobachten, dass die mittels maximaler Intensität am Fermineiveau ausgewerteten Fermivektoren im Vergleich zu den mittels Gradientenmethode bestimmten in Richtung der besetzten Zustände verschoben sind.

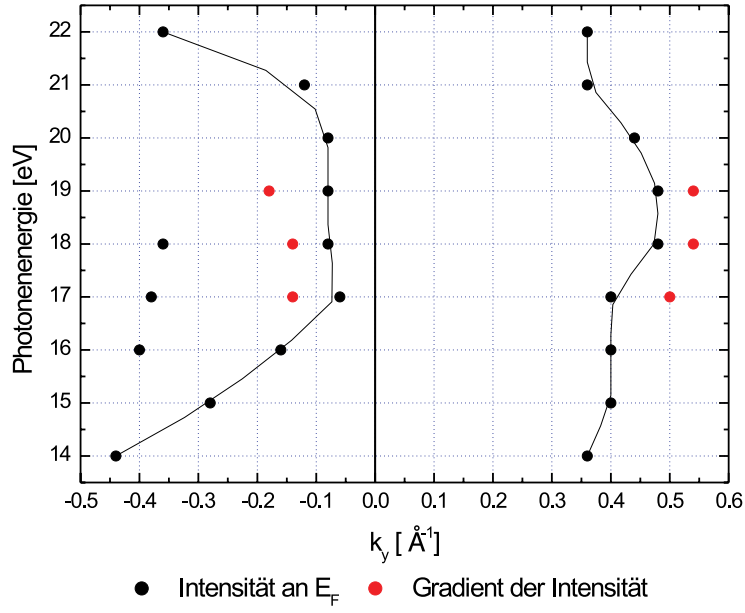


Abbildung 8.43: Fermivektoren $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie, gemessen an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche

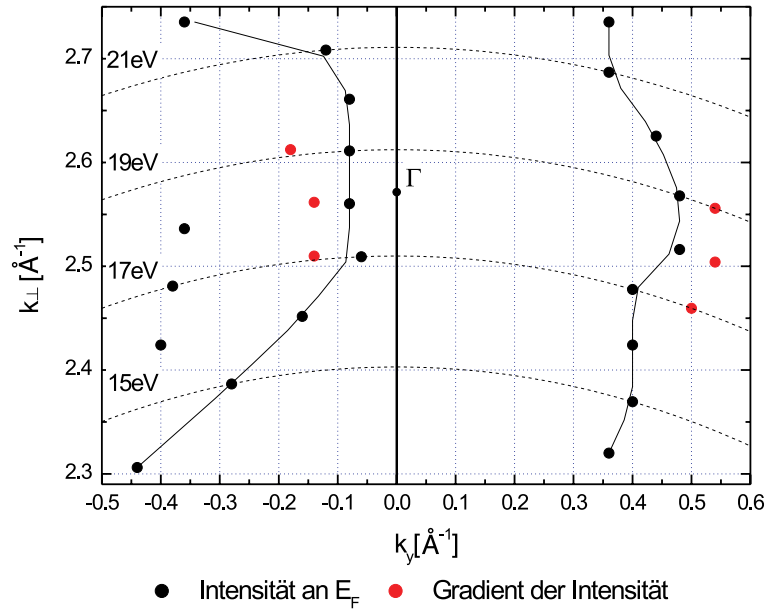


Abbildung 8.44: Fermivektoren $k_{y,F}$ in Abhängigkeit von k_\perp , gemessen an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche

8.6.5 Zusammenfassung der Messergebnisse und Vergleich mit der Theorie

8.6.5.1 Schnitt durch den Fermikörper senkrecht zur \mathbf{a}^* -Achse

Die in Kap. 8.6.2 beschriebenen \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der (100)-Oberfläche von MoO_2 realisieren Schnitte durch den Fermikörper senkrecht zur \mathbf{a}^* -Achse. Die Krümmung der Schnitte wird bei der weiteren Diskussion vernachlässigt. Durch Messung von \mathbf{k}_{\parallel} -Scans bei unterschiedlichen Photonenenergien konnte die Lage des Γ -Punkt lokalisiert werden, \mathbf{k}_{\perp} erreicht selbigen bei einer Photonenenergie von $E_{ph} \approx 19\text{ eV}$. Eine \mathbf{k}_{\parallel} -Messung bei $E_{ph} = 19\text{ eV}$ vermisst daher eine Fläche, welche senkrecht zu \mathbf{a}^* und durch den Γ -Punkt verläuft. Diese Situation ist in Abb. 8.18 dargestellt. Abb. 8.19 und Abb. 8.20 zeigen die entsprechende mittels ARUPS vermessene Fermifläche, ausgewertet mit Hilfe der Intensität am Fermi-niveau und des Gradienten der Intensität. Es finden sich zwei Fermiflächenkonturen; um den Γ -Punkt zentriert existiert eine elektronenartige Ellipse und im Bereich $k_y < 0$ eine bogenförmige lochartige Struktur.

Für den beschriebenen Schnitt durch den Fermikörper existieren LDA-Rechnungen [Schwingenschlögl 2004]. Die entsprechenden Konturen sind in Abb. 8.45 a) bis d) dargestellt. Die Fermifläche wird durch mehrere Bänder gebildet. Es findet sich eine elektronenartige, ellipsenförmige Struktur zentriert um den Γ -Punkt (Abb. 8.45 a)). Des weiteren existiert eine lochartige Struktur lokalisiert am Rand der BZ in Richtung senkrecht zu Γ -Z (Abb. 8.45 b)) sowie eine lochartige, sternförmige (Abb. 8.45 c)) und eine lochartige, kreisförmige Struktur (Abb. 8.45 d)) zentriert um den Z-Punkt.

In Abb. 8.46 sind alle theoretischen und experimentell bestimmten Fermiflächenkonturen dieses Schnitts gemeinsam dargestellt. Es ist nur der \mathbf{k} -Bereich gezeigt, der durch die verwendete ARUPS-Messapparatur zugänglich ist. Dieser ist auf $k_x > -0.1\text{ \AA}^{-1}$ beschränkt. Die von der Theorie vorhergesagte elektronenartige Ellipse um den Γ -Punkt (Abb. 8.45 a)) wird auch im Experiment beobachtet. Die Auswertung der ARUPS-Messungen liefert sowohl den elektronenartigen Charakter als auch die Form einer Ellipse. Allerdings sind die Konturen der experimentell bestimmten Ellipsen im Vergleich zu den theoretischen Ergebnissen in Richtung der besetzten Zustände verschoben, die Ellipsen sind kleiner als von der Theorie berechnet. Die Abweichung ist unterschiedlich für die beiden verwendeten Auswertungsmethoden. Die mittels Auftragung der Intensität am Fermi-niveau bestimmte Ellipse weicht in \mathbf{k}_x -Richtung um 34%, in \mathbf{k}_y -Richtung um 37% bis 46% von den LDA-Rechnungen ab. Die Gradientenmethode liefert eine geringere Abweichung, die Ellipse ist in \mathbf{k}_x -Richtung um 10% und in \mathbf{k}_y -Richtung um 23% bis 32% kleiner als durch die Theorie vorhergesagt.

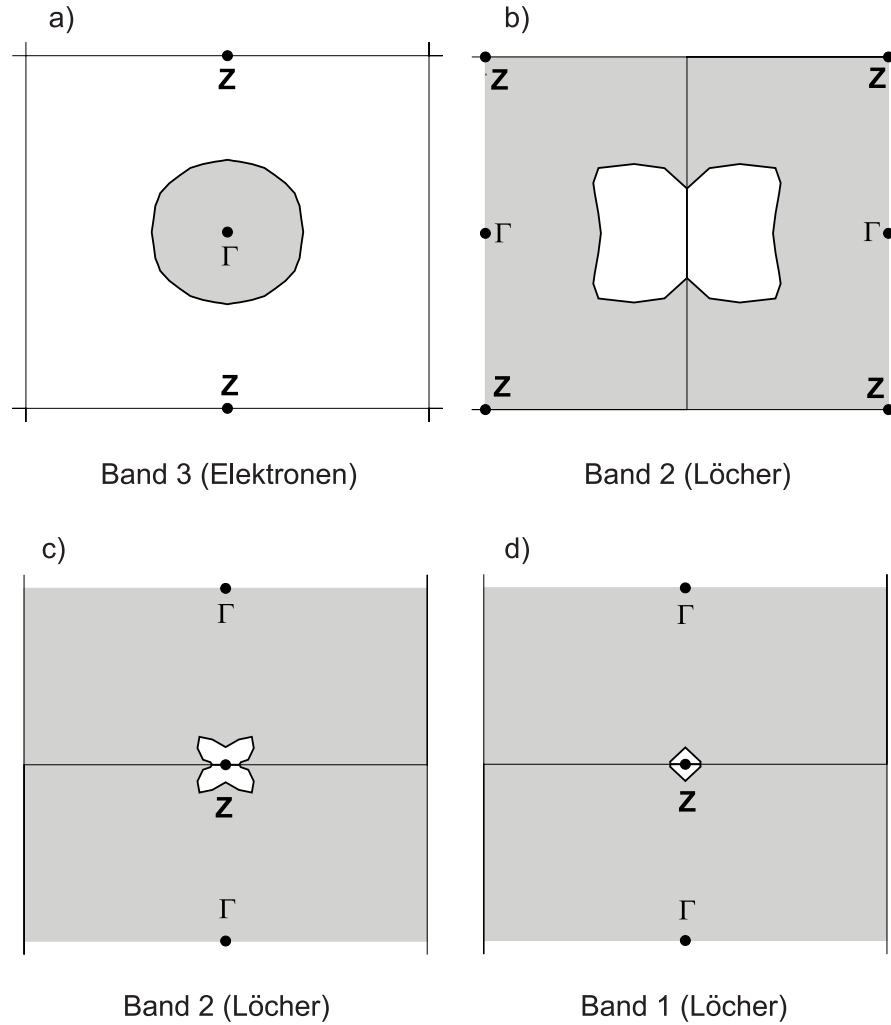


Abbildung 8.45: Mittels LDA berechneter Schnitt durch den Fermikörper senkrecht zur \mathbf{a}^* -Richtung durch den Γ -Punkt nach [Schwingenschlögl 2004]: Besetzte Zustände sind grau schattiert.

Die mittels LDA berechnete lochartige Struktur in Richtung senkrecht zu Γ -Z (Abb. 8.45 b)) wird teilweise vom Experiment bestätigt. Im Bereich $k_y < 0$ bei Punkt 4 wird der innere Bogen dieser Struktur beobachtet, die Struktur hat lochartigen Charakter wie durch die Theorie vorhergesagt. Was die Größe der lochartigen Fermiflächenkontur betrifft findet sich auch hier eine Abweichung von der theoretischen Vorhersage. Die Auswertung mittels Methode 1 führt zu einer Abweichung von 12% in Richtung von \mathbf{k}_y . Die experimentelle Kontur ist in Richtung der besetzten Zustände verschoben, die lochartige Fermifläche ist daher größer als theoretisch vorhergesagt. Die Auswertung mittels Gradientenmethode liefert in \mathbf{k}_y -Richtung eine Abweichung von 3% von der Theorie, es findet sich eine

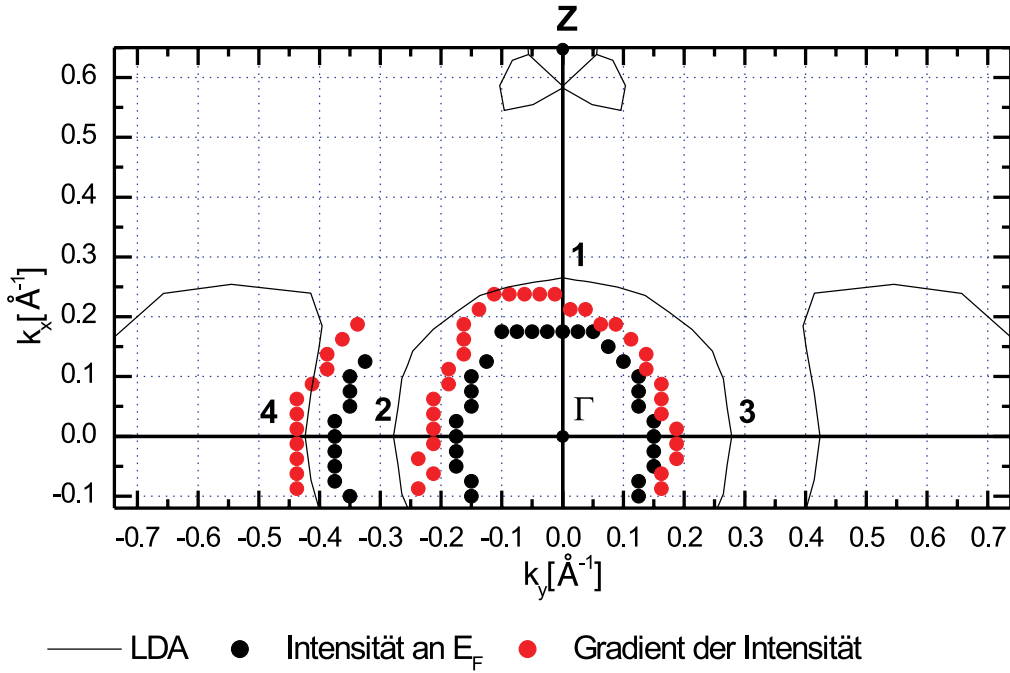


Abbildung 8.46: Schnitt durch den Fermikörper senkrecht zur \mathbf{a}^* -Richtung: Mit Hilfe von LDA berechnete und experimentell bestimmte Fermifläche.

leichte Verschiebung in Richtung der unbesetzten Zustände. Im Bereich $k_y > 0$ kann diese lochartige Fermiflächenkontur nicht beobachtet werden. Gleiches gilt für die beiden von der Theorie vorhergesagten lochartigen Strukturen um den Z-Punkt (Abb. 8.45 c) und d)). Beide sind in den Fermiflächenmessungen mittels ARUPS nicht zu lokalisieren.

Tab. 8.4 fasst die experimentell vermessenen und die durch LDA-Rechnungen bestimmten Fermivektoren in Richtung von \mathbf{k}_x und \mathbf{k}_y zusammen. Die mit den unterschiedlichen Auswertungsmethoden bestimmten experimentellen Fermivektoren variieren in Richtung von \mathbf{k}_x und \mathbf{k}_y um bis zu 25%. Die experimentell bestimmten Werte sind grundsätzlich kleiner als die Ergebnisse der LDA-Rechnungen. Die aus der maximalen Intensität am Fermi-niveau bestimmten Fermivektoren sind im Vergleich zu den Ergebnissen aus Methode 2 und 3 um 5% bis 25% und im Vergleich zu den LDA-Rechnungen um 35% bis 45% in Richtung der besetzten Zustände verschoben. Gradientenmethode und Extrapolation der Peakpositionen zum Fermi-niveau liefern im Rahmen des Fehlers übereinstimmende Ergebnisse. Die so bestimmten Werte liegen zwischen den Ergebnissen von Methode 1 und der Theorie. Sie weichen von der Theorie um 10% bis 33% ab.

	Ellipse			Bogen
	$k_{x,F} [\text{\AA}^{-1}]$ Punkt 1	$k_{y,F} [\text{\AA}^{-1}]$ Punkt 2	$k_{y,F} [\text{\AA}^{-1}]$ Punkt 3	$k_{y,F} [\text{\AA}^{-1}]$ Punkt 4
ARUPS-Intensität an E_F (Methode 1)	0.175	-0.175	0.150	-0.375
$ \nabla_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k}) $ (Methode 2)	0.238	-0.213	0.188	-0.438
Extrapolation der Peakpositionen (Methode 3)	0.184	-0.232	0.194	
LDA-Rechnungen	0.265	-0.278	0.278	-0.424

Tabelle 8.4: Experimentelle Fermivektoren, bestimmt aus \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei $E_{ph} = 19 \text{ eV}$ und Fermivektoren aus LDA-Rechnungen: Die Auswertung der ARUPS-Messungen erfolgte mittels der maximalen Intensität am Fermi-niveau, dem maximalen Gradienten der Intensität und Extrapolation der Peakpositionen zum Fermi-niveau. Die Punkte 1 bis 4 sind in Abb. 8.46 markiert.

8.6.5.2 Schnitt durch die \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene des Fermikörpers

In Kap. 8.6.2.1, Kap. 8.6.3.1 und Kap. 8.6.4 wurden mittels ARUPS Schnitte durch den Fermikörper in der \mathbf{a}^* - \mathbf{c}^* -Ebene durch den Γ -Punkt vermessen (Skizze siehe z.B. Abb. 8.23). Die Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen sollen jetzt in einem Plot zusammengefasst werden.

Die Messungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche (Kap. 8.6.2.1 und Kap. 8.6.3.1) können ohne weitere Bearbeitung in einer Darstellung vereint werden. Komplizierter gestaltet sich die Einbindung der Messungen an der $\text{MoO}_2(10-1)$ -Oberfläche (Kap. 8.6.4). Für die Auswertung der an der (10-1)-Oberfläche gemessenen Fermiflächen werden die an der (100)-Oberfläche bestimmten Werte für das innere Potential von $|E_0| = 7 \text{ eV}$ und die Austrittsarbeit von $\phi = 5 \text{ eV}$ verwendet. Die mögliche Abweichung auf Grund der veränderten Kristalloberfläche wird durch einen relativ großen Fehler berücksichtigt. An der (10-1)-Ebene erreicht damit \mathbf{k}_{\perp} den Γ -Punkt bei einer Photonenenergie von $E_{ph} \approx 18.2 \text{ eV}$. Die an den beiden Oberflächen bestimmten Γ -Punkte sind identisch und liegen bei gemeinsamer Auftragung der Messungen übereinander.

Die Orientierung der Messungen zueinander erfolgt mit Hilfe der Tatsache, dass sich die Normalen von (100)- und (10-1)-Oberfläche unter einem Winkel von 60.4° schneiden. Die senkrechten Impulskomponenten der an den beiden Oberflächen vermessenen Fermiflächenkonturen müssen ebenfalls diesen Winkel einschließen. In Abb. 8.47 ist die beschriebene Geometrie skizziert. Für jede der

beiden Kristalloberflächen besteht eine gewisse Unsicherheit in der Orientierung der Probenoberfläche, welche durch einen Winkelfehler von $\pm 3^\circ$ berücksichtigt wird. Für den von den beiden Oberflächennormalen eingeschlossene Winkel wird daher ein Fehler von $\pm 6^\circ$ angenommen.

In der gemeinsamen Auftragung der Fermiflächen sollten die ARUPS-Ergebnisse an der (100)- und der (10-1)-Oberfläche miteinander konsistent sein. Außerdem kann geprüft werden, ob die experimentelle Fermifläche mit der durch LDA-Rechnungen bestimmten Fermifläche übereinstimmt. Im Rahmen des Fehlers ist daraufhin eine Anpassung des inneren Potentials, der Austrittsarbeit und des Winkels zwischen den senkrechten Impulskomponenten möglich, bis eine optimale Übereinstimmung zwischen den Messungen untereinander und dem gesamten Experiment mit der Theorie erreicht wird.

Auch mittels LDA wurde der Schnitt in der $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene durch den Fermikörper berechnet. Die entsprechende Fermifläche ist in Abb. 8.48 a) bis c) dargestellt [Schwingenschlögl 2004]. Die Fermifläche wird durch drei Bänder gebildet. Punktsymmetrisch zum Γ -Punkt findet sich eine elektronenartige, erdnussförmige Fermifläche, welche schon in Kap. 8.6.2.1 vorgestellt wurde (Abb. 8.48 a)). Am Rand der Brillouinzone um den Y-Punkt finden sich zwei lochartige Fermiflächenkonturen (Abb. 8.48 b) und c)).

Abb. 8.49 zeigt die Zusammenstellung aller experimentellen und theoretischen

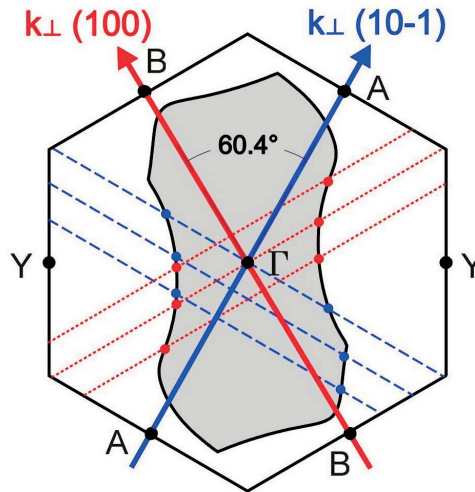


Abbildung 8.47: $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene der Brillouinzone und des Fermikörpers: \mathbf{k}_\parallel -Messungen führen zu Schnitten durch die BZ, senkrecht zur $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene und senkrecht zum jeweiligen \mathbf{k}_\perp . Die Endpunkte der entsprechenden Fermivektoren sind durch rote Punkte bei Messungen an der (100)-Oberfläche und blauen Punkte bei Messungen an der (10-1)-Oberfläche gekennzeichnet.

schen Fermiflächenenergebnisse der $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene. Da der PES-Peak, der die Fermifläche erzeugt, nur in einem begrenzten Bereich der Photonenenergie existiert, ist die Vermessung der gesamten Brillouinzone mittels ARUPS nicht möglich. Die Untersuchung der (100)-Oberfläche liefert Informationen über den Bereich $2.3 \text{ \AA}^{-1} < k_{\perp} < 2.9 \text{ \AA}^{-1}$. Die Messungen an der (10-1)-Oberfläche bestätigen teilweise diese Ergebnisse, außerdem erschließen sie zusätzlich die Bereiche $2.15 \text{ \AA}^{-1} < k_{\perp} < 2.45 \text{ \AA}^{-1}$ und $2.80 \text{ \AA}^{-1} < k_{\perp} < 3.15 \text{ \AA}^{-1}$.

Die Messungen an der (100)- und (10-1)-Oberfläche sind im Wesentlichen konsistent. Sowohl Teile der elektronenartigen, erdnussförmigen Fermifläche um Γ als auch der lochartigen Fermifläche um Y werden vermessen. Allerdings existieren vor allem im Bereich der Taille der „Erdnuss“ quantitative Abweichungen zwi-

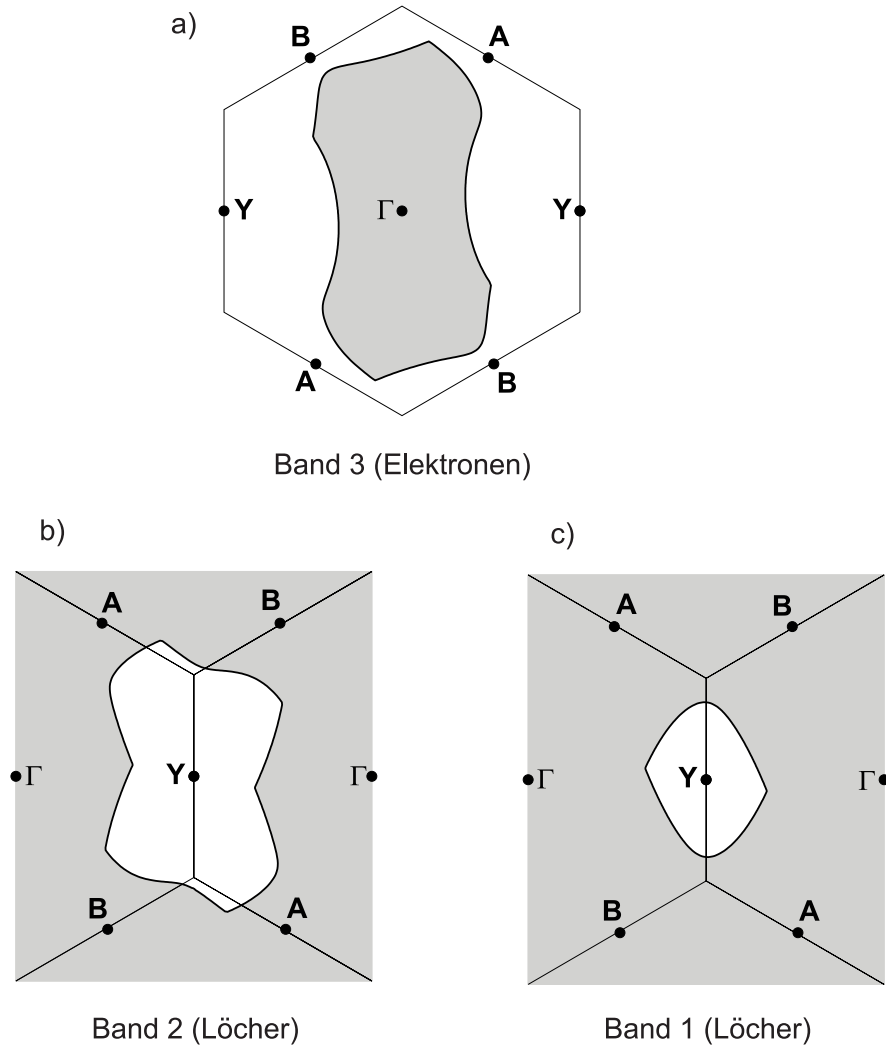


Abbildung 8.48: Mittels LDA berechneter Schnitt durch den Fermikörper in der $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene nach [Schwingenschlögl 2004]: Besetzte Zustände sind grau schattiert.

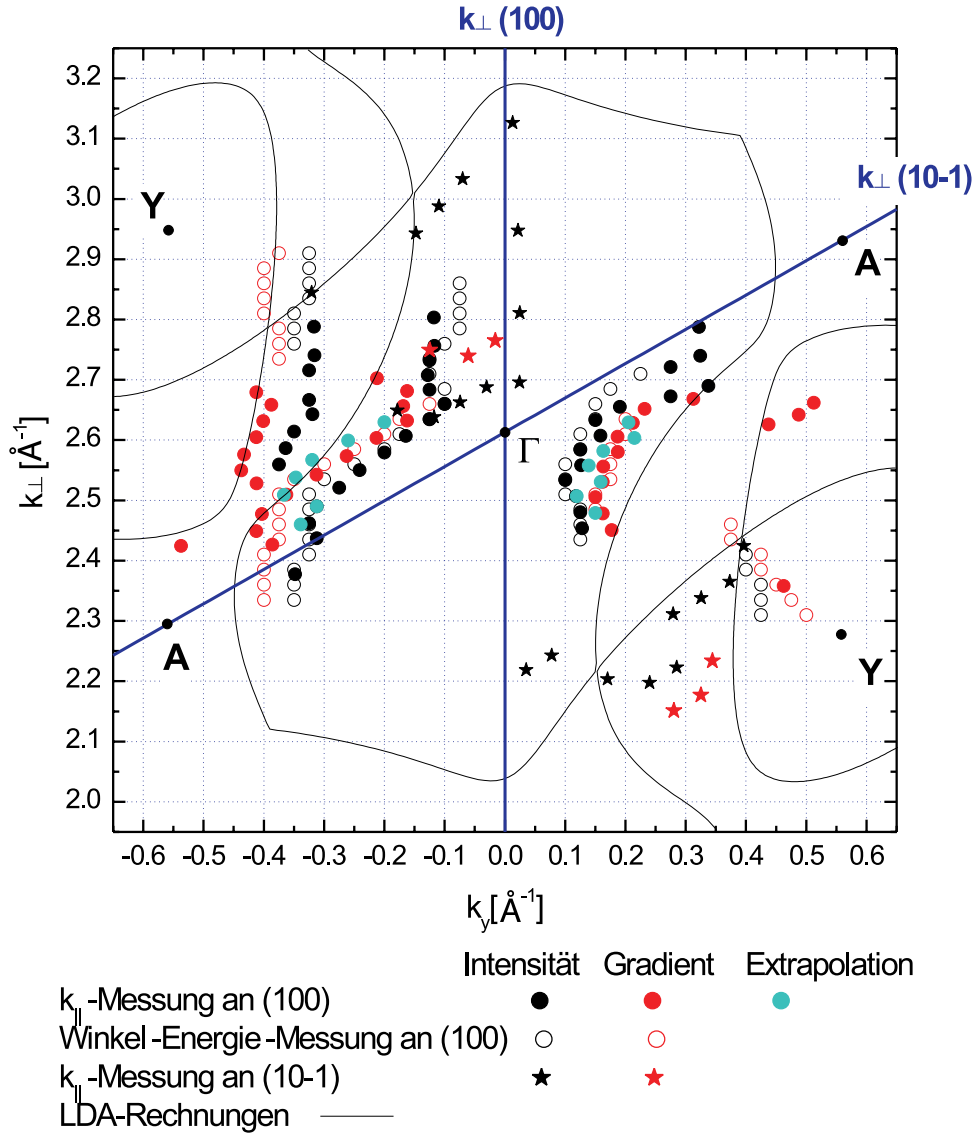


Abbildung 8.49: Schnitt durch den Fermikörper in der $\mathbf{a}^*-\mathbf{c}^*$ -Ebene: Experimentelle Fermifläche, bestimmt aus ARUPS-Messungen an der (100)- und der (10-1)-Oberfläche, und theoretische Fermifläche aus LDA-Rechnungen: Alle ARUPS-Messungen wurden mit $|E_0| = 7 \text{ eV}$ und $\phi = 5 \text{ eV}$ ausgewertet. Der Winkel zwischen den senkrechten Impulskomponenten beträgt 60.4° .

schen den an den beiden Oberflächen vermessenen Konturen. Die Messungen an der (10-1)-Oberfläche liefern eine deutlich stärker eingeschnürte „Erdnuss“. Die Abweichung zwischen den Ergebnissen der beiden Oberflächen kann zum einen durch eine Anpassung des inneren Potentials bei der Auswertung der Messungen an der (10-1)-Oberfläche verkleinert werden. Optimal erweist sich ein Wert

von $|E_0| \approx 8.5 \text{ eV}$, was noch im Rahmen des angenommenen Fehlers liegt. Die senkrechte Impulskomponente der (10-1)-Oberfläche erreicht dann den Γ -Punkt bei $E_{ph} \approx 16.7 \text{ eV}$. Eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung wird durch eine Änderung des von den beiden senkrechten Impulskomponenten eingeschlossenen Winkels um etwa 5° erreicht. Eine Variation der Austrittsarbeit bedingt nur eine geringfügige Änderung der Fermiflächenkontur, auf eine Anpassung von ϕ wird daher verzichtet. Die Auswertung der Messungen an der (10-1)-Oberfläche unter Verwendung von $|E_0| = 8.5 \text{ eV}$ und $\phi = 5 \text{ eV}$ sowie ein Winkel von 55.4° zwischen den Normalen von (100)- und (10-1)-Oberfläche führen zu einer sehr guten Übereinstimmung aller experimentellen Fermiflächenkonturen. Eine Zusammenstellung der entsprechend ausgewerteten experimentellen und der theoretischen Ergebnisse ist in Abb. 8.50 dargestellt.

Auch zwischen Theorie und Experiment findet sich im Wesentlichen eine gute Übereinstimmung. Große Teile der von der Theorie vorhergesagten erdnussförmigen Fermifläche (Abb. 8.48 a)) werden auch im Experiment beobachtet. Vor allem die Taille der „Erdnuss“ wird von allen durchgeführten Experimenten, sowohl an der (100)- als auch an der (10-1)-Oberfläche, bestätigt. Die Messungen an der (10-1)-Oberfläche liefern zusätzlich Informationen über die beiden Enden der „Erdnuss“. Auch der von der Theorie vorhergesagte elektronenartige Charakter der erdnussförmigen Fermifläche wird durch die ARUPS-Messungen bestätigt. Die beiden lochartigen Fermiflächen um den Y-Punkt (Abb. 8.48 b) und c)) werden zum Teil in den ARUPS-Messungen beobachtet. Vor allem bei $k_y \approx -0.4 \text{ \AA}^{-1}$ wird ein großer Teil der durch das Band 2 gebildeten Fermifläche (Abb. 8.48 b)) durch das Experiment bestätigt.

Ein quantitativer Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt die schon in den vorangegangenen Kapiteln beobachtete Abhängigkeit von der Auswertungsmethode (siehe Kap. 8.6.1). Die mittels maximaler Intensität am Ferminiveau (Methode 1) ausgewerteten Fermiflächenkonturen sind im Vergleich zur Theorie und den anderen Auswertungsmethoden in Richtung der besetzten Zustände verschoben. Die mittels Methode 1 ausgewertete „Erdnuss“ ist daher im Vergleich zu den anderen Ergebnissen am kleinsten. Die durch Methode 1 ausgewertete lochartige Fermifläche um den Y-Punkt ist im Bereich $k_y \approx -0.4 \text{ \AA}^{-1}$ größer als durch die Theorie vorhergesagt, im Bereich $k_y \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ stimmt sie in etwa mit der Theorie überein. Die Abweichung zwischen den mit Methode 1 ausgewerteten Fermiflächen und der Theorie beträgt bei der elektronenartigen Fermifläche zwischen 15% und 55%, bei der lochartigen zwischen 15% und 35%. Die Auswertungen mittels des maximalen Gradienten der Intensität (Methode 2) und Extrapolation der Peakpositionen zum Ferminiveau (Methode 3) liefern konsistente Ergebnisse, welche teilweise auch mit der Theorie sehr gut übereinstimmen. Bei der elektronenartigen „Erdnuss“ beträgt die Abweichung von der Theorie maximal 40%, bei den lochartigen sogar nur maximal 20%.

Auch die in Kap. 8.6.4 diskutierte Frage, welche Bänder die bei den \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der (10-1)-Oberfläche beobachteten Fermiflächenkonturen bilden, kann mit

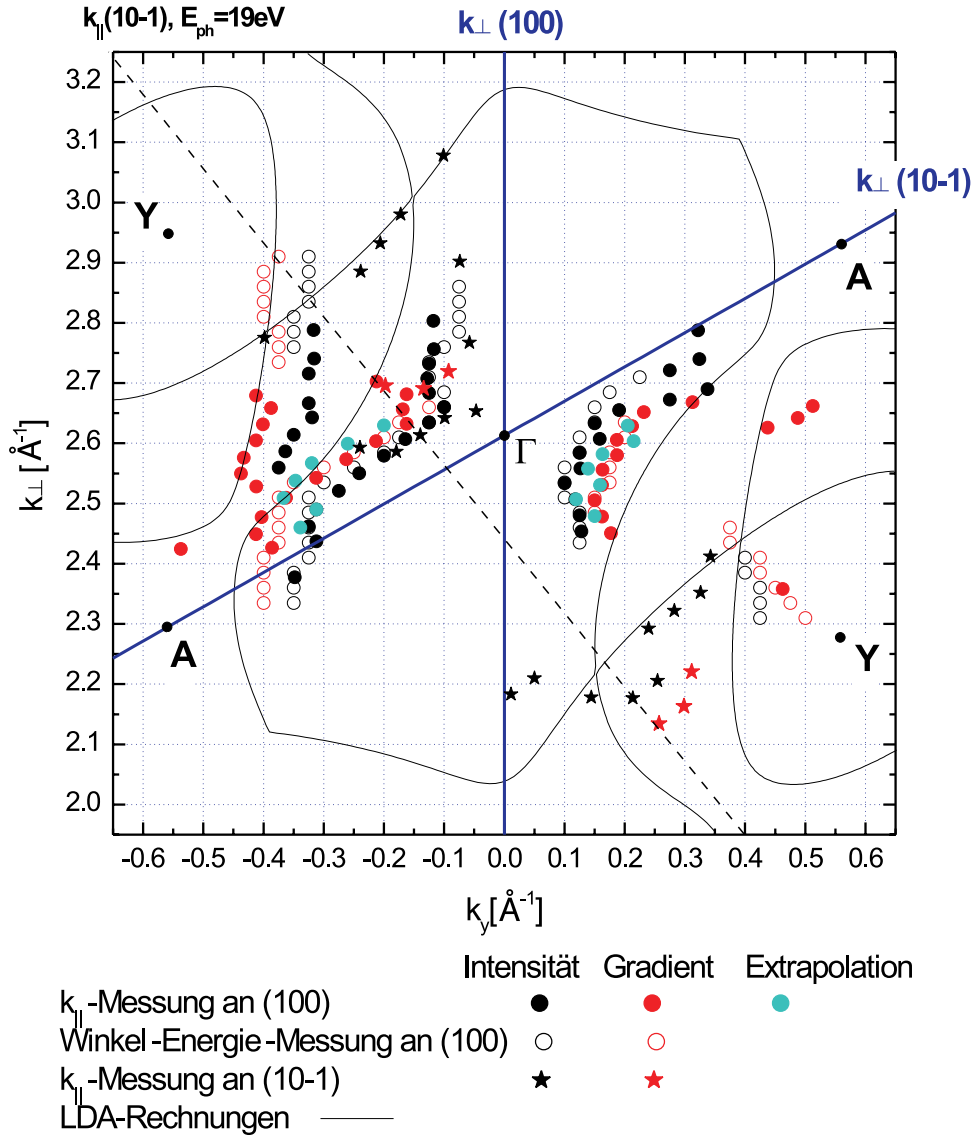


Abbildung 8.50: Schnitt durch den Fermikörper in der $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene: Experimentelle Fermifläche, bestimmt aus ARUPS-Messungen an der (100)- und der (10-1)-Oberfläche, und theoretische Fermifläche aus LDA-Rechnungen: Die ARUPS-Messungen an der (10-1)-Oberfläche wurden mit $|E_0| = 8.5\text{ eV}$ und $\phi = 5\text{ eV}$ ausgewertet. Der Winkel zwischen den Normalen von (100)- und (10-1)-Oberfläche beträgt 55.4° .

Hilfe von Abb. 8.50 geklärt werden. Ein k_{\parallel} -Scan an der (10-1)-Oberfläche schneidet den Fermikörper senkrecht zu $\Gamma\text{-A}$ und zur $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene. In Abb. 8.39 ist eine solche Messung dargestellt, welche bei $E_{ph} = 19\text{ eV}$ aufgenommen wurde. Der entsprechende Schnitt durch den \mathbf{k} -Raum ist in Abb. 8.50 mit einer gestrichelten schwarzen Linie markiert, er verläuft nicht durch den Γ -Punkt. Der in

Abb. 8.39 beobachtete Fermivektor $k_{yF,1} = -0.08 \text{ \AA}^{-1}$ findet sich in Abb. 8.50 bei $k_y = -0.14 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{\perp} = 2.61 \text{ \AA}^{-1}$ und ist Teil der elektronenartigen Fermiflächenkontur. Bei $\mathbf{k}_{yF,1}$ schneidet also Band 3 das Ferminiveau. Die Zuweisung der zweiten beobachteten Kontur mit $k_{yF,2} = 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ ist nicht eindeutig. In Abb. 8.50 findet sich der Fermivektor bei $k_y = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{\perp} = 2.18 \text{ \AA}^{-1}$, der nahe dem Schnittpunkt der von Band 3 gebildeten elektronenartigen und der von Band 2 gebildeten lochartigen Fermiflächenkontur liegt. Da der Abstand zur lochartigen Fermiflächenkontur kleiner ist als zur elektronenartigen, kann der Fermivektor mit großer Wahrscheinlichkeit der durch Band 2 gebildeten lochartigen Fermifläche zugewiesen werden.

8.6.5.3 Schnitt durch den Fermikörper senkrecht zur $(\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*)$ -Richtung

Im aktuellen Kapitel soll ein Vergleich der Fermiflächen aus \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche mit theoretischen Ergebnissen aus LDA-Rechnungen durchgeführt werden. Die \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen bei unterschiedlichen Photonenenergien sind in Kap. 8.6.4 vorgestellt, sie realisieren Schnitte durch den Fermikörper senkrecht zur $(\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*)$ -Richtung. Wie in Kap. 8.6.5.2 diskutiert wird, findet sich die beste Übereinstimmung zwischen den ARUPS-Messungen an der (100)- und an der (10-1)-Oberfläche sowie den LDA-Rechnungen, wenn bei der Auswertung der ARUPS-Messungen an der $\text{MoO}_2(10\text{-}1)$ -Oberfläche das innere Potential $|E_0| \approx 8.5 \text{ eV}$ und die Austrittsarbeit $\phi \approx 5 \text{ eV}$ verwendet werden. \mathbf{k}_{\perp} erreicht mit diesen Werten den Γ -Punkt bei einer Photonenenergie von $E_{ph} = 16.7 \text{ eV}$. Die an der (10-1)-Oberfläche durch eine \mathbf{k}_{\parallel} -Messung bei $E_{ph} \approx 16.7 \text{ eV}$ vermessene Fläche schneidet den Fermikörper senkrecht zu $(\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*)$ und verläuft durch den Γ -Punkt (siehe Abb. 8.38). Exakt bei $E_{ph} = 16.7 \text{ eV}$ wurde keine Messung durchgeführt. Der Messpunkt bei $E_{ph} = 17 \text{ eV}$ liegt zwar am dichtesten am gewünschten Wert von 16.7 eV . Die Ergebnisse der Fermiflächenbestimmung weichen jedoch deutlich von den Nachbarwerten ab (Punkt bei $\mathbf{k}_y = -0.05 \text{ \AA}^{-1}$, $\mathbf{k}_{\perp} = 2.65 \text{ \AA}^{-1}$) und werden als weniger vertrauenswürdig betrachtet. Daher wird im Weiteren der an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche durch eine \mathbf{k}_{\parallel} -Messung bei $E_{ph} = 16 \text{ eV}$ bestimmte Schnitt durch den \mathbf{k} -Raum untersucht.

Die aus LDA-Rechnungen gewonnen Fermiflächenkonturen sind in Abb. 8.51 a) bis d) dargestellt [Schwingenschlögl 2004]. Es finden sich eine elektronenartige, ellipsenförmige Struktur zentriert um den Γ -Punkt (Abb. 8.51 a)), eine lochartige Struktur lokalisiert am Rand der BZ in Richtung senkrecht zu Γ -Z (Abb. 8.51 b)), sowie eine lochartige, sternförmige (Abb. 8.51 c)) und eine lochartige, kreisförmige Struktur (Abb. 8.51 d)) zentriert um den Z-Punkt.

Abb. 8.52 zeigt die mittels LDA berechneten und die durch einen \mathbf{k}_{\parallel} -Scan bei $E_{ph} = 16 \text{ eV}$ gemessenen Fermiflächenkonturen gemeinsam. Bei der Auswertung der experimentellen Fermifläche wurde nur die Intensität am Ferminiveau

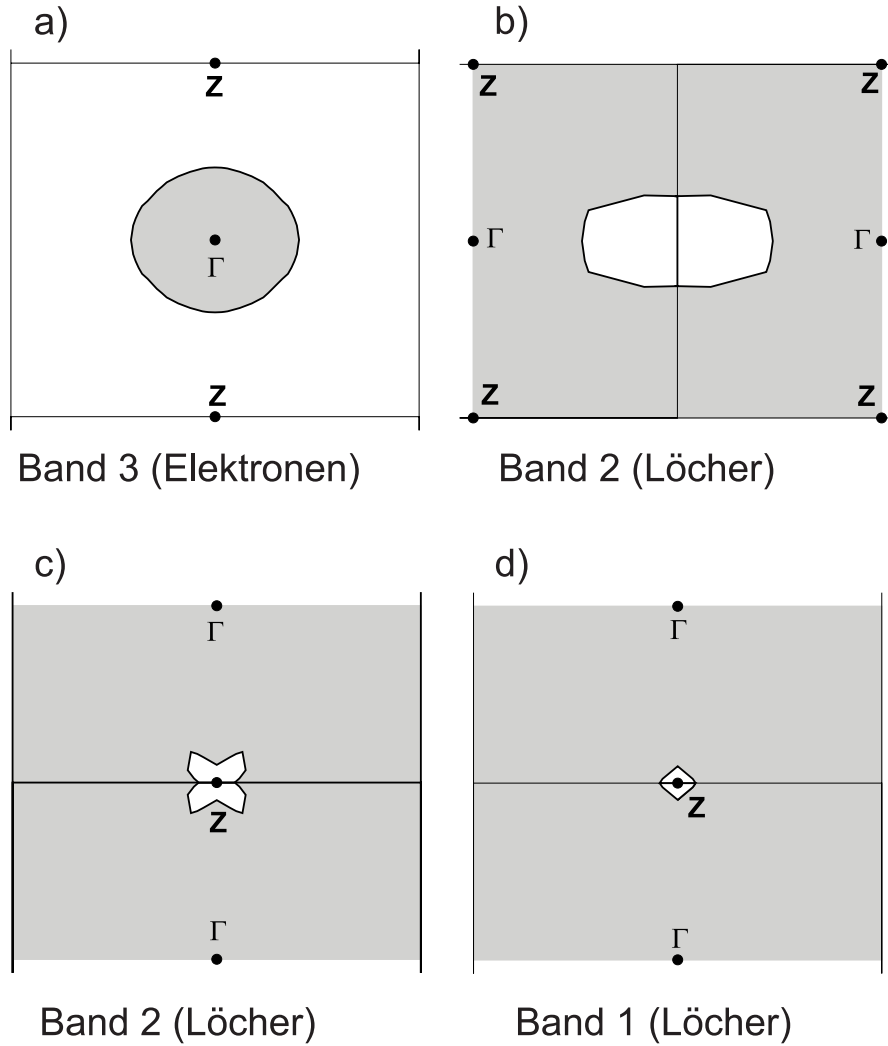


Abbildung 8.51: Mittels LDA berechneter Schnitt durch den Fermikörper senkrecht zur $(\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*)$ -Richtung durch den Γ -Punkt nach [Schwingenschlögl 2004]: Besetzte Zustände sind grau schattiert.

untersucht, für die anderen Methoden waren die Intensitätsvariationen zu gering bzw. die Peaks zu schwach ausgeprägt. Es ist nur der durch die verwendete ARUPS-Messapparatur zugängliche \mathbf{k} -Bereich ($k_x > -0.1 \text{ \AA}^{-1}$) dargestellt. Die mittels ARUPS vermessene Fermifläche weist drei voneinander getrennte Fermiflächenkonturen auf. Zwei davon, lokalisiert im Bereich $k_{yF,2} \approx -0.16 \text{ \AA}^{-1}$ bei Punkt 2 und im Bereich $k_{yF,5} \approx 0.40 \text{ \AA}^{-1}$ bei Punkt 5, sind deutlich ausgeprägt. Die dritte zeigt nur eine sehr schwache Intensitätserhöhung, sie findet sich bei $k_{yF,4} \approx -0.40 \text{ \AA}^{-1}$.

Die von der Theorie vorhergesagte elektronenartige Ellipse um den Γ -Punkt kann nur teilweise durch die Messungen bestätigt werden. Der im Bereich $k_y < 0$ liegende Teil der Ellipse existiert in der durch ARUPS bestimmten Fermiflächenkontur.

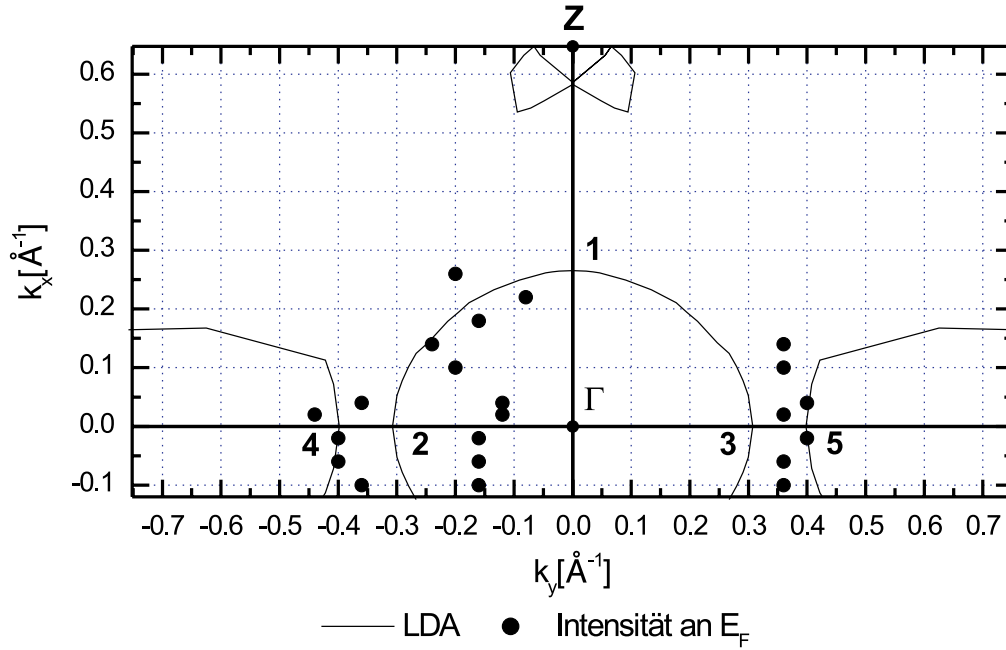


Abbildung 8.52: Schnitt durch den Fermikörper senkrecht zur $(\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*)$ -Richtung: Mit Hilfe von LDA berechnete und experimentell bestimmte Fermifläche.

Er findet sich bei $k_y \approx k_{yF,2}$. Der Bereich $k_y < |k_{yF,2}|$ weist, wie auf Grund der Theorie erwartet, elektronenartigen Charakter auf. Die Ausdehnung des mittels ARUPS vermessenen Ellipsenteils ist deutlich kleiner als durch die Theorie vorhergesagt. Die experimentellen Werte im Bereich von Punkt 2 sind um bis zu 61% in Richtung der besetzten Zustände verschoben. Der restliche Teil der Ellipse wird nicht beobachtet.

Die bogenförmigen, lochartigen Strukturen am Rand der Brillouinzone senkrecht zu Γ -Z (Abb. 8.51 b)) werden teilweise im Experiment beobachtet. Sie finden sich im Bereich von Punkt 4 und Punkt 5. Die Bögen sind jedoch nicht geschlossen, der in \mathbf{k}_y -Richtung zum Rand der Brillouinzone verlaufende Teil kann nicht lokalisiert werden. Die Lage der beobachteten Kontur stimmt gut mit der Position der berechneten, bogenförmigen Struktur überein. Es findet sich nur eine geringe Verschiebung in Richtung der besetzten Zustände, die Abweichung im Bereich von Punkt 4 und 5 beträgt maximal 12%.

Die theoretisch vorhergesagten lochartigen Fermiflächenkonturen um den Z-Punkt können durch das Experiment nicht bestätigt werden. Im Bereich des Z-Punkts ist bei den durch ARUPS bestimmten Fermiflächenmessungen keine Kontur zu erkennen.

8.6.5.4 Schnitt durch die \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene des Fermikörpers

Die \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene des Fermikörpers wurde an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche sowohl durch \mathbf{k}_{\parallel} -Messungen bei unterschiedlichen Photonenenergien (siehe Kap. 8.6.2.2) als auch durch eine Winkel-Energie-Messung (siehe Kap. 8.6.3.2) untersucht. Die Auswertung der ARUPS-Messungen wurde mit allen drei in Kap. 8.6.1 vorgestellten Methoden durchgeführt. Die unterschiedlichen Messungen können ohne zusätzliche Bearbeitung in einem Plot zusammengefasst werden. Die vermessene Ebene, die durch den Γ -Punkt verläuft, ist in Abb. 8.27 skizziert.

Die aus LDA-Rechnungen bestimmte Fermifläche in der \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene ist in Abb. 8.53 a) bis c) dargestellt [Schwingenschlögl 2004]. Eine elektronenartige

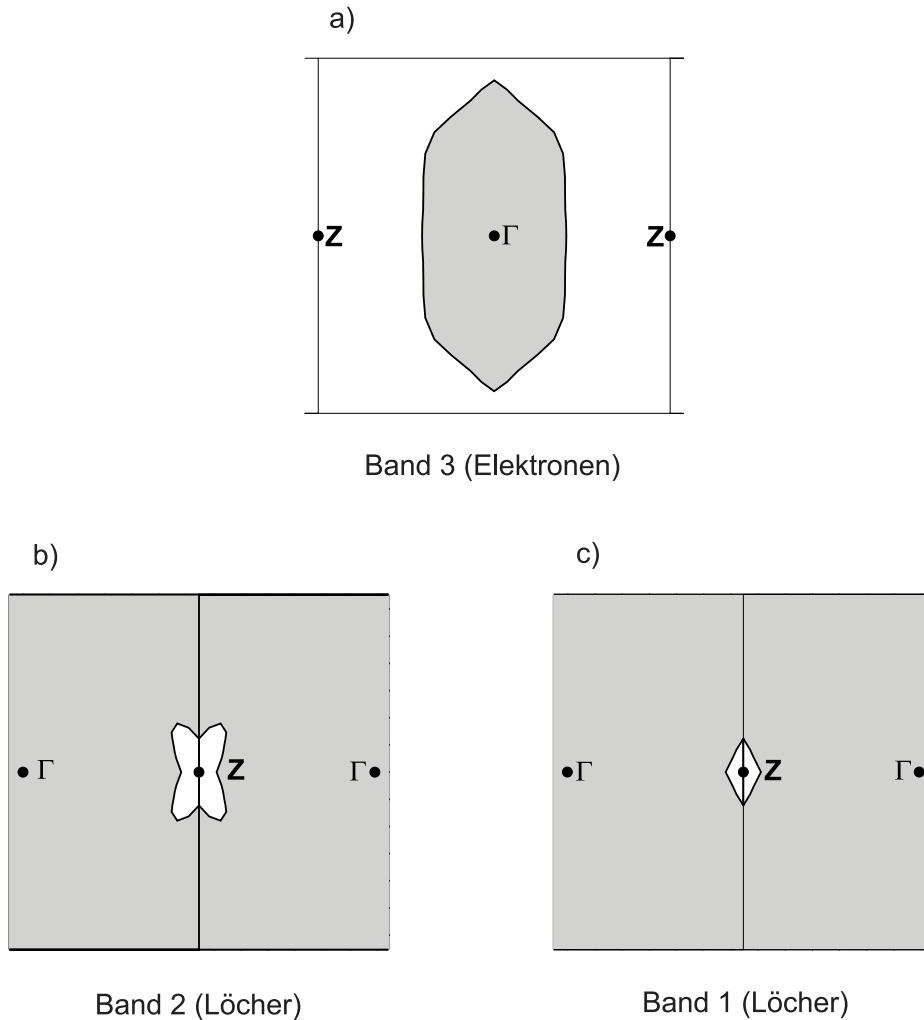


Abbildung 8.53: Mittels LDA berechneter Schnitt durch den Fermikörper in der \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene: Besetzte Zustände sind grau schattiert.

Fermifläche ist um den Γ -Punkt zentriert (Abb. 8.53 a)), um den Z-Punkt finden sich zwei kleinere, lochartige Fermiflächenblätter (Abb. 8.53 b) und c)).

Sämtliche experimentellen und theoretischen Ergebnisse an der \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene sind in Abb. 8.54 zusammengestellt. Es wird nur der experimentell zugängliche Impulsbereich mit $k_x > -0.1 \text{ \AA}^{-1}$ gezeigt. Auf Grund des begrenzten Bereichs der Photonenenergie, in dem Fermiflächenmessungen möglich sind, konnte nur ein Teil der Brillouinzone mittels ARUPS vermessen werden. Die Mes-

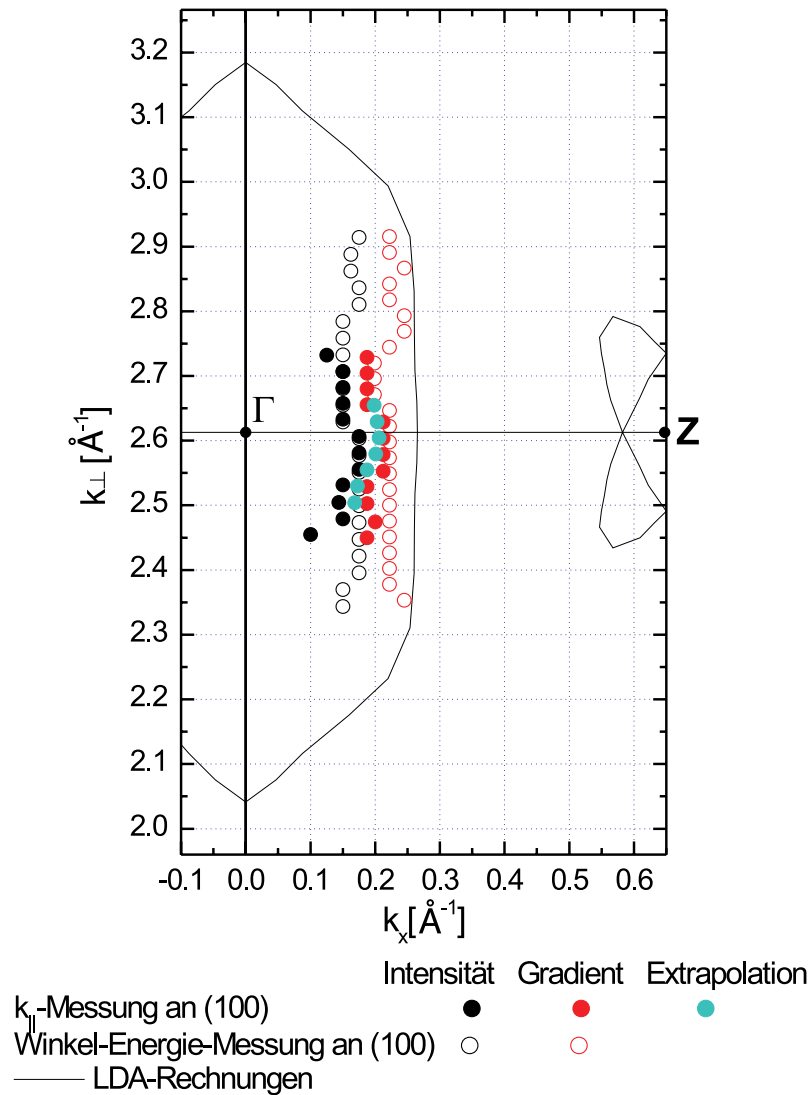


Abbildung 8.54: Schnitt durch den Fermikörper in der \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* -Ebene: Experimentell bestimmte Fermifläche aus ARUPS-Messungen und Ergebnisse aus LDA-Rechnungen.

sungen an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche liefern Informationen über den Bereich $2.3 \text{ \AA}^{-1} < k_{\perp} < 2.9 \text{ \AA}^{-1}$.

Die von den LDA-Rechnungen vorhergesagte elektronenartige Fermifläche um den Γ -Punkt (Abb. 8.53 a)) wird auch in den ARUPS-Messungen beobachtet; der elektronenartige Charakter dieser Struktur wird bestätigt. Die beiden lochartigen Fermiflächenkonturen um den Z-Punkt können mittels ARUPS nicht lokalisiert werden, für sie finden sich keinerlei Anzeichen in den experimentellen Fermiflächen.

Auswertung durch Bestimmung der maximalen Intensität am Ferminiveau liefert Fermiflächenkonturen, die im Vergleich zu den Ergebnissen der Gradientenmethode und der Extrapolation der Peakpositionen sowie zur Theorie in Richtung der besetzten Zustände verschoben sind. Die so bestimmte elektronenartige Fermifläche um den Γ -Punkt ist daher am kleinsten. Die Abweichung von den LDA-Rechnungen beträgt 50% bis 60%, von den anderen experimentellen Ergebnissen 20% bis 30%. Die Auswertung mit der Gradientenmethode und die Extrapolation der Peakpositionen zum Ferminiveau liefert im Rahmen des Fehlers übereinstimmende Ergebnisse, die Abweichung von den LDA-Ergebnissen liegt bei 5% bis 30%.

8.6.5.5 Diskussion der Fermiflächenmessungen

Es findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen den durch winkelaufgelöste Photoemission bestimmten Fermiflächen und den Ergebnissen aus LDA-Rechnungen. Sämtliche experimentell vermessenen Schnitte durch den \mathbf{k} -Raum bestätigen in den wesentlichen Zügen die theoretischen Ergebnisse. Die dominierende, elektronenartige Fermifläche um den Γ -Punkt, erzeugt von Band 3 (siehe Abb. 6.6), wird in allen experimentell untersuchten Schnitten beobachtet und stimmt qualitativ gut mit den LDA-Rechnungen überein. Sowohl ihr elektronenartiger Charakter als auch die Lage um den Γ -Punkt und die erdnussförmige Kontur bestätigen die theoretische Vorhersage. Auch die um den Y-Punkt gelegenen lochartigen Fermiflächenblätter, erzeugt durch Band 1 und Band 2, werden sowohl in den durch ARUPS vermessenen als auch den durch LDA berechneten Fermiflächen beobachtet. Es findet sich eine Übereinstimmung in Charakter, Form und Lage im \mathbf{k} -Raum. Jedoch können nicht alle theoretisch vorhergesagten Blätter der Fermifläche im Experiment beobachtet werden. Die beiden um den Z-Punkt lokalisierten lochartigen Fermiflächenblätter, erzeugt durch Band 1 und Band 2, sind in keinem der mittels ARUPS durchgeführten Schnitte durch die Brillouinzone zu erkennen, keine Erhöhung der Photoemissionsintensität kann beobachtet werden.

Die in den ARUPS-Messungen beobachteten Fermiflächenkonturen zeigen in Abhängigkeit vom Emissionswinkel und der Photonenenergie einen stark unterschiedlichen Kontrast zum Untergrund, was auf ein nicht konstantes Übergangsmatrixelement hindeutet. Dies könnte die Ursache für das Fehlen mancher

Fermiflächenkonturen bei den ARUPS-Messungen sein. Je nach Anfangs- und Endzustand der Elektronen und der Orientierung des Polarisationsvektors bezüglich des Kristalls variiert das Matrixelement, welches proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit ist. Verschwindet für eine bestimmte Konfiguration das Matrixelement völlig, so ist der entsprechenden Übergang verboten. Eine eigentlich existierende Fermiflächenkontur kann dann mittels ARUPS nicht beobachtet werden. Daher ist eine Vermessung der Fermifläche in der gesamten Brillouinzone, wie durch die Theorie berechnet, mittels ARUPS oft prinzipiell nicht möglich. Eine quantitative Diskussion, welche Teile der Fermifläche von MoO_2 auf Grund von Matrixelementeffekten nicht vermessen werden können, erfordert eine theoretische Behandlung und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die quantitative Analyse zeigt, dass die mittels ARUPS bestimmten Fermiflächen im Vergleich zur Theorie generell in Richtung der besetzten Zustände verschoben sind. Die elektronenartigen Fermiflächen werden im Experiment zu klein, die lochartigen zu groß bestimmt. Je nach Auswertungsmethode variiert die Abweichung zwischen Theorie und Experiment zwischen 15% und 55%. Die Verschiebung in Richtung der besetzten Zustände kann zum einen durch eine Nichtstöchiometrie der Probe hervorgerufen sein. Auf eine geringe Fehlstellenkonzentration von 0.12% deuten auch Hall-Effekt-Messungen an MoO_2 hin [Klimm 1997]. Eine Lochdotierung durch einen Überschuss an Sauerstoff verringert die Zahl der Elektronen im Valenzband. Die Lage der Bänder wird hierbei nicht verändert. Die geringere Besetzung führt zu einer Absenkung des Ferminiveaus, was einer Verschiebung der Fermiflächenkonturen in Richtung der besetzten Zustände entspricht. Über die mittels LDA bestimmte Zustandsdichte des Valenzbandes (siehe Abb. 6.4) und die Zahl der Valenzelektronen kann die energetische Lage des Ferminiveaus abgeschätzt werden. Aus der Bandstruktur (siehe Abb. 6.6) ergibt sich die entsprechende Verschiebung der Fermiflächenkonturen im \mathbf{k} -Raum. Die mittels ARUPS-Messungen und Auswertung durch die Gradientenmethode bestimmte Ausdehnung der elektronenartigen Fermifläche ist um bis zu 35% geringer als durch die LDA-Rechnungen vorhergesagt. Für eine derartige Verkleinerung der Fermivektoren müsste das Ferminiveau um bis zu 0.25 eV abgesenkt werden. Dies entspricht einer Lochdotierung von 5% bis 10%. MoO_2 existiert jedoch nur in einem kleinen Dotierungsbereich. Aus dem Phasendiagramm für Mo-O-Verbindungen [Massalski 1990] ergibt sich für $\text{MoO}_{2+\delta}$ eine Phasenbreite von $-0.0033 < \delta < 0.0132$. Ein Sauerstoffüberschuss von mehr als 1.3% kann daher ausgeschlossen werden. Die an MoO_2 beobachtete Abweichung der Fermiflächenkonturen bezüglich der Theorie ist also zu groß, um allein durch eine Nichtstöchiometrie erklärt zu werden.

Eine zusätzliche, in den LDA-Rechnungen nicht berücksichtigte Wechselwirkung, wie z.B. Elektron-Elektron-Korrelationen, kann ebenfalls eine Absenkung des Ferminiveaus hervorrufen. Die Kopplung führt zu einer Zunahme der effektiven

Masse m^* der Elektronen und bedingt damit einen flacheren Bandverlauf. Da die Zahl der Elektronen pro Band erhalten bleibt, bringt dies eine Verschiebung des Bandes in Richtung der Fermienergie mit sich. Je nach Bandverlauf kann dies zu einer Abnahme der Fermivektoren führen. Schon in Kap. 8.5.1 wird ein im Vergleich zu den LDA-Rechnungen abgeflachtes und schwächer gebundenes Band mit kleineren Fermivektoren beobachtet. Magnetotransportmessungen an MoO_2 liefern bei der den ARUPS-Messungen entsprechenden Geometrie jedoch keinen Anhaltspunkt für eine erhöhte effektive Masse [Klimm 1997].

Eine weitere Ursache für die Unterschiede zwischen den experimentellen Fermiflächenkonturen und der Theorie kann in einer leichten Verzerrung des Fermikörpers liegen. Das Volumen des Fermikörpers sollte durch LDA-Rechnungen zuverlässig zu bestimmen sein, da es vor allem durch die Zahl der Valenzelektronen bestimmt ist. Dagegen ist die Berechnung der genauen Form des Fermikörpers mittels LDA mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Die Form ist abhängig von den in der Rechnung berücksichtigten Wechselwirkungen. Nach dem Luttinger-Theorem [Luttinger 1960] bleibt dagegen das Volumen des Fermikörpers generell erhalten, unabhängig von den Wechselwirkungen. Die vermessenen Schnitte durch den elektronenartigen Fermikörper fallen in Richtung senkrecht zu \mathbf{a} , d.h. senkrecht zur langen Achse der „Erdnuss“, durchgehend zu klein aus. Dieser Effekt könnte, unter Berücksichtigung der Volumenerhaltung, durch eine Streckung in \mathbf{a} -Richtung und eine Stauchung senkrecht zu \mathbf{a} erklärt werden. Die Stauchung senkrecht zu \mathbf{a} wird beim Schnitt durch den Fermikörper in der $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ -Ebene (siehe Kap. 8.6.5.2), beim Schnitt in der $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{b}^*$ -Ebene (siehe Kap. 8.6.5.4) und beim Schnitt senkrecht zur \mathbf{a}^* -Richtung (siehe Kap. 8.6.5.1) experimentell nachgewiesen. Die Ausdehnung des Fermikörpers in \mathbf{a} -Richtung konnte durch die ARUPS-Messungen nicht bestimmt werden. Die vermessene Kontur der elektronenartigen, erdnussförmigen Fermifläche ist an beiden Enden offen. Die Streckung konnte daher nicht experimentell nachgewiesen werden, sie wird aber auch von keinem ARUPS-Ergebnis widerlegt.

Der Fermikörper von MoO_2 wurde auch durch Shubnikov-de Haas-Messungen (SdH) untersucht [Klimm 1997]. Mittels SdH-Messungen ist keine eindeutige Fermiflächenbestimmung möglich, da diese Methode den Flächeninhalt des untersuchten Schnittes durch den Fermikörper bestimmt und nichts über die genaue Form der Kontur aussagt. Es kann jedoch der Flächeninhalt ausgewählter Schnitte der SdH-Messungen mit deren theoretischem Flächeninhalt aus LDA-Rechnungen verglichen werden. Die Vermessung der elektronenartigen Fermifläche mittels SdH zeigt deutliche Unterschiede zur Theorie. Die größte Abweichung findet sich für den Schnitt durch den Fermikörper senkrecht zur \mathbf{a} -Achse. Die Minimalfläche, d.h. der Schnitt senkrecht zur \mathbf{a} -Richtung durch die Taille der „Erdnuss“, ist im SdH-Experiment um 40% kleiner als die berechnete Fläche. Die Maximalfläche ist um 30% kleiner als durch die Theorie vorhergesagt. Für die Schnitte in der $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{c}^*$ - und $\mathbf{a}^*\text{-}\mathbf{b}^*$ -Ebene finden sich im SdH-Experiment ebenfalls kleinere Flächen als durch die Theorie vorhersagt,

die Abweichung beträgt hier jedoch nur 13% und 17%. Die unterschiedlichen Abweichungen der SdH-Ergebnisse von der Theorie bestätigen die auf Grund der ARUPS-Ergebnisse aufgestellte These, dass der erdnussförmige Fermikörper in **a**-Richtung gestreckt und senkrecht zu **a** gestaucht ist. Die Abweichungen der SdH-Flächen von der Theorie sind bei Schnitten senkrecht zu **a** mehr als doppelt so groß als bei Schnitten parallel zu **a**. Die Tatsache, dass die mittels SdH bestimmten Schnitte durch den elektronenartige Fermikörper durchgehend kleiner sind als durch die Theorie vorhergesagt, kann durch eine geringe Lochdotierung der Probe oder eine zusätzliche Wechselwirkung verursacht sein.

Alle experimentellen Untersuchungen des Fermikörpers deuten also auf einen im Vergleich zu den LDA-Rechnungen in Richtung senkrecht zu **a** gestauchten und in **a**-Richtung gestreckten Fermikörper hin. Der mittels LDA-Rechnungen bestimmte Fermikörper kann daher nur als qualitativer Anhaltspunkt dienen. Bei der Bestimmung der genauen Form und Ausdehnung des Fermikörpers weist die Theorie Schwächen auf.

Ein Vergleich der aus ARUPS-Messungen bestimmten Fermiflächen zeigt eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der Auswertungsmethode. Die Bestimmung der Fermiflächen aus der maximalen Intensität am Ferminiveau (Methode 1) liefert generell Konturen, die im Vergleich zu den anderen experimentellen Ergebnissen und zur Theorie in Richtung der besetzten Zustände verschoben sind. Die Abweichungen der Ergebnisse aus Methode 1 von den Ergebnissen der Gradientenmethode (Methode 2) betragen maximal 35%, die Abweichung von der Theorie bis zu 55%. Die Auswertung mittels der Gradientenmethode und der Extrapolation der Peakpositionen zum Ferminiveau (Methode 3) liefert im Rahmen des Fehlers übereinstimmende Ergebnisse, der Unterschied beträgt durchschnittlich 7%. Die Ergebnisse von Methode 2 und Methode 3 weichen im Vergleich zur Auswertung mit Methode 1 weniger von den theoretischen Vorhersagen ab, nämlich um maximal 35%. Diese Beobachtungen sind konsistent mit Untersuchungen von Kipp *et al.* [Kipp 1999]. Es wurde ein systematischer Vergleich unterschiedlicher Methoden der Fermivektorenbestimmung an TiTe_2 durchgeführt. Laut Kipp *et al.* liefert die Bestimmung der Fermivektoren aus temperaturabhängigen Photoemissionsmessungen (Methode 4) die genauesten Ergebnisse. Temperaturabhängige Messungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Es zeigt sich aber, dass sowohl die mittels der Gradientenmethode als auch die mittels Extrapolation der Peakpositionen zum Ferminiveau bestimmten Fermivektoren von TiTe_2 im Rahmen des Fehlers mit den Ergebnissen von Methode 4 übereinstimmen. Die Auswertung der maximalen Intensität am Ferminiveau dagegen liefert einen systematischen Shift der Fermivektoren in Richtung der besetzten Zustände.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass auch an MoO_2 die Bestimmung der maximalen Intensität an E_F systematisch zu kleine Werte für die Fermivektoren liefert. Extrapolation der Peakpositionen und Gradientenmethode

liefern konsistente Ergebnisse, die die beste Übereinstimmung mit der Theorie aufweisen. Mittels Extrapolation können jedoch nur deutlich ausgeprägte PES-Strukturen vermessen werden, diese Methode ist daher bei der Mehrzahl der in dieser Arbeit aufgenommenen PES-Spektren nicht zu verwenden. Die Gradientenmethode ermöglicht auch die Analyse schwächerer Peakstrukturen, ist allerdings dennoch deutlich weniger empfindlich als Methode 1. Zur Analyse schwacher Intensitätsvariationen ist nur die Untersuchung der Intensität am Ferminiveau geeignet. Bei der Vermessung von Fermiflächen mittels ARUPS muss daher immer ein Kompromiss zwischen quantitativ genauen Messungen und Untersuchung auch schwacher Strukturen eingegangen werden.

Zusammenfassend soll die hohe Qualität der mittels winkelaufgelöster Photoemission vermessenen Fermiflächen an MoO_2 und die gute Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen aus LDA-Rechnungen betont werden. Mittels der oberflächenempfindlichen Messmethode der Photoemission ist an MoO_2 die Untersuchung von Volumeneigenschaften wie der Fermifläche möglich. Die gute Übereinstimmung mit der Theorie legt nahe, dass die ARUPS-Messungen nur geringfügig durch Oberflächeneffekte beeinflusst werden. Es kann von einer sehr gut präparierten Oberfläche, frei von Adsorbaten und Rekonstruktionen, ausgegangen werden.

8.7 UPS in normaler Emission

Die Aufnahme von Photoemissionsspektren in normaler Emission unter Variation der Photonenenergie und die Analyse der energetischen Lage der PES-Peaks ermöglicht die Bestimmung der Bandstruktur in Abhängigkeit von \mathbf{k}_\perp (siehe Kap. 2.3.2).

8.7.1 Messungen in normaler Emission an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche

Bei der Spektroskopie der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche kann in normaler Emission die Dispersion entlang der Hochsymmetrierichtung Γ -B vermessen werden. Abb. 8.55 zeigt eine Reihe von Photoemissionsspektren, gemessen in normaler Emission an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei Photonenenergien zwischen 13 eV und 25 eV.

Alle Spektren weisen die an Hand von Abb. 8.11 erläuterte Struktur auf. Die spektrale Intensität im Bereich $0 < |E_B| < 3 \text{ eV}$ ist hauptsächlich den Molybdän $4d$ -Bändern zuzuordnen⁸. Der Bereich $3 < |E_B| < 10 \text{ eV}$ wird durch die Sauerstoff $2p$ -Bänder dominiert. Man erkennt eine deutliche Variationen der Spektren

⁸Zur Diskussion der Peakpositionen der PES-Spektren und der Banddispersion wird weiterhin der Betrag der Bindungsenergie verwendet.

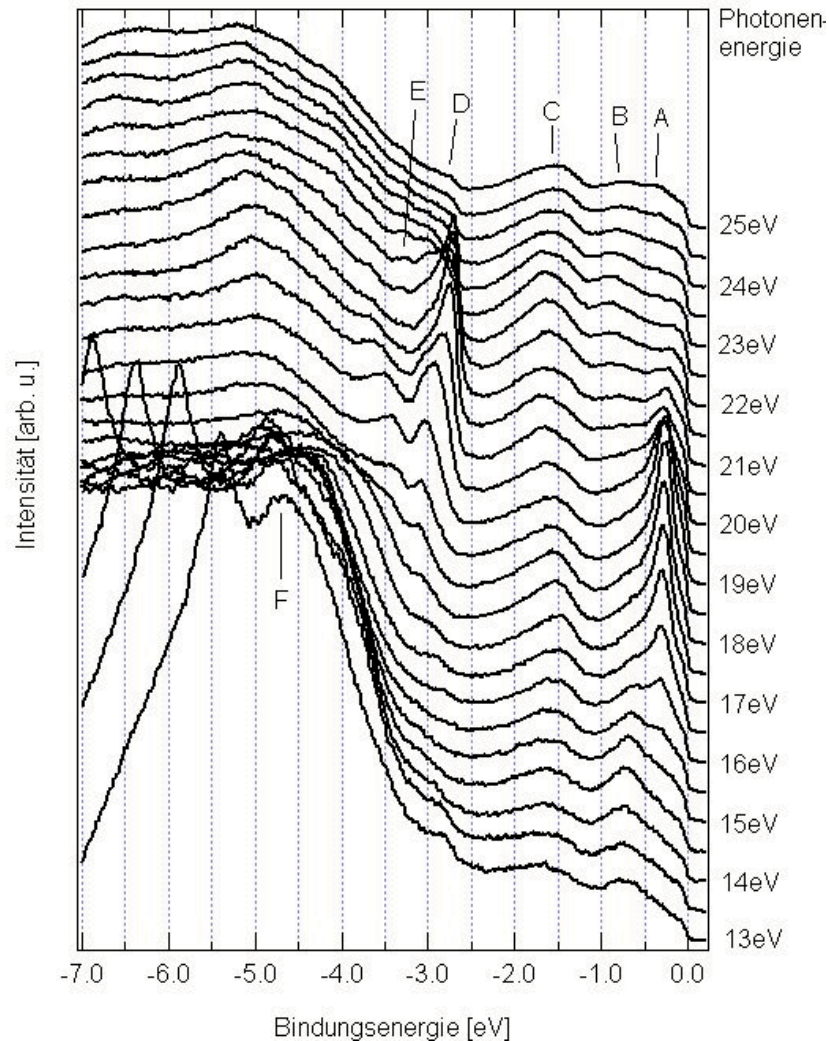


Abbildung 8.55: Photoemissionsspektroskopie an der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche in normaler Emission bei unterschiedlichen Photonenenergien

in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Sowohl die Bindungsenergie der Peaks als auch deren Intensität ändern sich. Die Dispersion wird in Kap. 8.7.1.1 genauer diskutiert, die Peakintensität ist Gegenstand von Kap. 8.7.1.2.

Im Bereich der Mo-Zustände finden sich drei Peaks: Peak A, Peak B und Peak C. Peak A zeigt eine starke Intensitätsvariation in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Im Bereich $16\text{ eV} < |E_B| < 22\text{ eV}$ ist er deutlich ausgeprägt, bei den restlichen verwendeten Photonenenergien dagegen verschwindet er völlig. Peak B kann im Bereich $16\text{ eV} < |E_B| < 22\text{ eV}$ nicht beobachtet werden, da er von Peak A überlagert wird. Peak C ist sehr breit und wird möglicherweise durch zwei energetisch eng beieinander liegende Peaks erzeugt.

Im Bereich der Sauerstoffbänder finden sich nur zwei deutlich ausgeprägte

Peaks, Peak D und Peak E. Die restliche, dem Sauerstoff zugeordnete, spektrale Intensität bildet sehr breite, verwaschene Strukturen im Bereich $|E_B| > 4 \text{ eV}$. Bei kleinen Photonenenergien ($E_{ph} < 15 \text{ eV}$) ist im Bereich der Bindungsenergie $5 \text{ eV} < |E_B| < 7 \text{ eV}$ ein starker Intensitätsabfall zu erkennen, der zum einen durch den *Cutoff* bei der Austrittsarbeit und zum anderen durch die abnehmende Transmission des Analysators im Bereich kleiner kinetischer Energien bedingt ist. Der in diesem Bereich der Bindungsenergie existierende Peak ist durch den Intensitätsabfall erzeugt und hat keine physikalische Bedeutung. Bei größeren Photonenenergien fällt die Abnahme der Intensität nicht mehr in den Bereich der betrachteten Bindungsenergie.

Die Photoemissionsspektren weisen bei allen verwendeten Photonenenergien eine Fermikante auf, obwohl kein Band das Ferminiveau kreuzt. Dieser Effekt kann durch die atomare Struktur der MoO_2 (100)-Oberfläche bedingt sein, welche bereits mittels STM untersucht wurde (siehe Kap. 8.2.1). Die in Abb. 8.4 dargestellte STM-Aufnahme zeigt eine sehr saubere und atomar geordnete Oberfläche, die jedoch viele Fehlstellen und Störungen aufweist. Eine Störung der Oberfläche bewirkt eine zusätzliche Streuung eines Teils der Photoelektronen. Für diese zusätzlich gestreuten Elektronen ist die Impulserhaltung nicht mehr gegeben. Die \mathbf{k} -Auflösung der winkelaufgelösten Photoemission geht verloren, es findet eine Mittelung über große \mathbf{k} -Bereiche statt. Ist ein hoher Anteil der Oberfläche gestört, so führt dies zu einem weitgehend energie- und winkelunabhängigen Untergrundsignal in den Photoemissionsspektren und damit im gesamten \mathbf{k} -Raum zu einer Fermikante.

Trotz der gestörten Oberfläche finden sich deutlich ausgeprägte, scharfe PES-Strukturen. Auch im LEED-Bild konnte die Störung nicht beobachtet werden (siehe Abb. 8.1). Die oberste, gestörte Atomlage scheint nur zum Untergrundsignal beizutragen. Die LEED-Reflexe und die PES-Peaks werden durch die folgenden, tiefer liegenden Lagen gebildet, welche der Volumenstruktur entsprechen.

8.7.1.1 Bestimmung der Peakpositionen

Zur Bestimmung der Bandstruktur wurde die energetische Lage der PES-Peaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie vermessen. Die sehr breiten Sauerstoffstrukturen im Bereich $|E_B| > 4 \text{ eV}$ werden bei der Bestimmung der Banddispersion nicht berücksichtigt. Abb. 8.56 zeigt die Bindungsenergie E_B der Peaks in Abhängigkeit von der Endzustandsenergie $E_f = E_{ph} - |E_B|$. Die Auftragung in Abhängigkeit von der Endzustandsenergie sorgt für die korrekte Lage der Bänder relativ zueinander. Der Wert der Bindungsenergie wurde aus der energetischen Lage des Peak-Maximums im PES-Spektrum ermittelt.

Die Messungen wurden im Bereich der Photonenenergie $13 \text{ eV} < |E_B| < 60 \text{ eV}$ durchgeführt. Ab einer Photonenenergie von etwa 30 eV ist keine Banddispersion mehr erkennbar. Ursache ist die mit zunehmender kinetischer Energie sinkende

Impulsauflösung. Je größer die kinetische Energie der Elektronen ist, desto kleiner wird der Winkel ϑ , in dessen Richtung die Elektronen eines bestimmten Impulses \mathbf{k} emittiert werden (siehe Kap. 2.3.1). In einen festen Winkelbereich fällt mit zunehmender Photonenenergie daher ein immer größerer Impulsbereich. Da die Winkelakzeptanz des Analysators gleich bleibt, mittelt dieser über einen immer größeren Impulsbereich. Dies führt zu einer Verschmierung in \mathbf{k} . Die Winkelakzeptanz des verwendeten Analysators von 0.7° führt bei $E_{kin} = 10$ eV zu einer Impulsunschärfe von $\Delta\mathbf{k} = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ [Hoffmann 2004], was etwa 3% des Abstands Γ -B entspricht. Bei $E_{kin} = 60$ eV findet sich eine \mathbf{k} -Verschmierung von $\Delta\mathbf{k} = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, gleichbedeutend mit 8% des Abstands Γ -B. Der verwendete Analysator ist im Bereich hoher kinetischer Energien daher nicht zur Bestimmung der Banddispersion geeignet. Abb. 8.56 zeigt die energetische Lage der Peaks im Bereich der Endzustandsenergie $E_f < 28$ eV. Der Bereich höherer Endzustandsenergien wird im Weiteren nicht berücksichtigt.

Generell ist es häufig unmöglich, alle PES-Peaks über den gesamten Impulsbereich zu vermessen. Auf Grund von Matrixelementeffekten ist die Intensität der PES-Peaks stark von der Photonenenergie abhängig, die Peaks sind daher oft nur in einem begrenzten Energiebereich zu beobachten. Des weiteren verursacht die von der Photonenenergie abhängige starke Intensitätszunahme mancher Peaks die Überlagerung benachbarter PES-Strukturen. Auch bei den vorliegenden

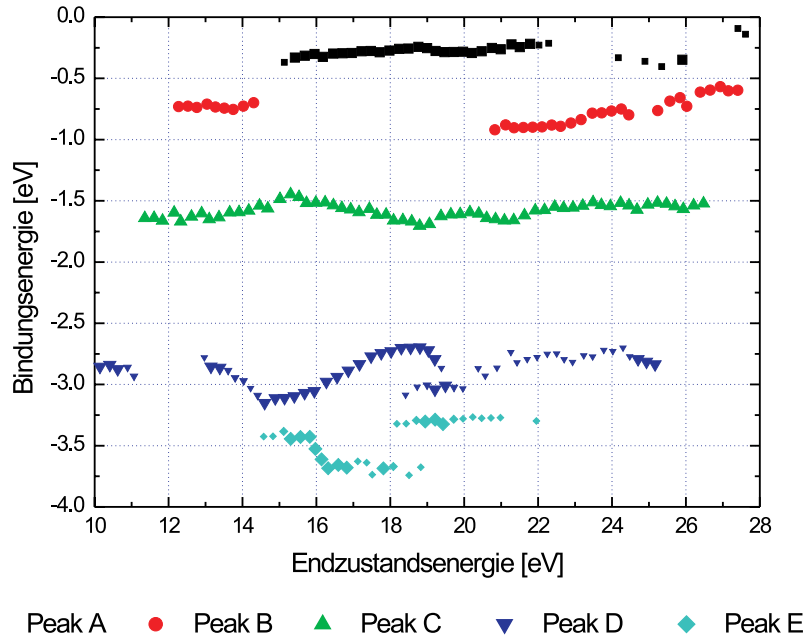


Abbildung 8.56: Bindungsenergie der Photoemissionspeaks in Abhängigkeit von der Endzustandsenergie $E_f = E_{ph} - |E_B|$

Messungen konnten die Bänder lediglich in begrenzten \mathbf{k} -Abschnitten vermessen werden. Dennoch ist in Abb. 8.56 eine deutliche Dispersion der mittels Photoemission bestimmten Bänder zu erkennen. Peak D ändert seine energetische Lage am stärksten, die Peakposition variiert um circa 0.5 eV. Peak B, Peak C und Peak E zeigen eine Dispersion von ungefähr 0.3 eV. Peak A ändert seine Lage in Abhängigkeit von der Photonenenergie am wenigsten, die Variation beträgt circa 0.1 eV.

Eine quantitative Analyse der Dispersion erfordert die Umrechnung der Endzustandsenergie in die senkrechte Impulskomponente k_{\perp} . Es wird die Näherung Freier-Elektronen-Endzustände verwendet, k_{\perp} ist durch Gleichung 2.5 gegeben. Die Austrittsarbeit beträgt $\phi \approx 5$ eV (siehe Kap. 8.6.1), das innere Potential der Probe wurde durch Fermiflächenmessungen zu $|E_0| \approx 7$ eV abgeschätzt (siehe Kap. 8.6.2.1). Unter Verwendung dieser Werte erreicht k_{\perp} den Γ -Punkt der dritten Brillouinzone ($k_{\perp}/a^* = 2$) bei $E_f \approx 19$ eV. Abb. 8.57 a) zeigt die energetische Lage der PES-Peaks in Abhängigkeit von k_{\perp} . Abb. 8.57 b) zeigt die entsprechende mittels LDA berechnete Bandstruktur. Die experimentell bestimmten Bänder sind mit den Buchstaben A bis E bezeichnet, die mittels LDA berechneten Bänder tragen die Zahlen 1 bis 11. In Tabelle 8.5 und Tabelle 8.6 sind die energetische Lage und die Bandbreite aller experimentellen und berechneten Bänder aufgeführt.

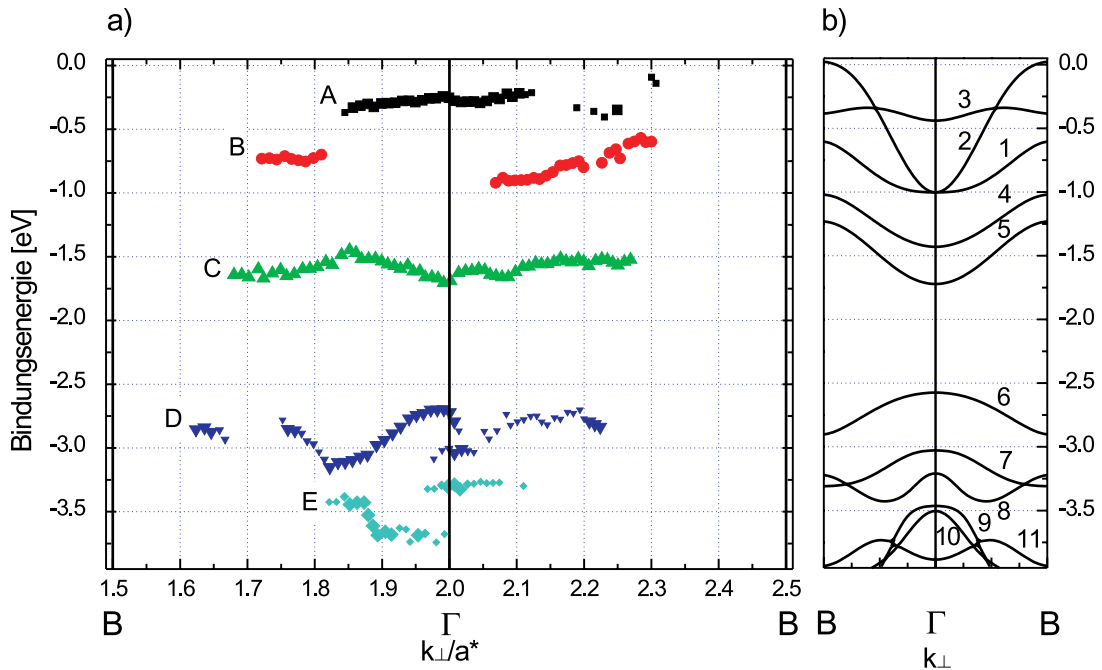


Abbildung 8.57: a) Bindungsenergie der Photoemissionspeaks in Abhängigkeit von k_{\perp} im Vergleich mit b) der Bandstruktur aus LDA-Rechnungen

	energetische Lage	Bandbreite [eV]
Band A	$0.21 \text{ eV} < E_B < 0.33 \text{ eV}$	0.11
Band B	$0.57 \text{ eV} < E_B < 0.92 \text{ eV}$	0.35
Band C	$1.45 \text{ eV} < E_B < 1.70 \text{ eV}$	0.25
Band D	$2.70 \text{ eV} < E_B < 3.15 \text{ eV}$	0.45
Band E	$3.43 \text{ eV} < E_B < 3.70 \text{ eV}$	0.27

Tabelle 8.5: Energetische Lage und Bandbreite aller mittels PES vermessenen Bänder im Bereich $0 < |E_B| < 4 \text{ eV}$

	energetische Lage	Bandbreite [eV]
Band 1	$0.60 \text{ eV} < E_B < 1.00 \text{ eV}$	0.40
Band 2	$0 \text{ eV} < E_B < 1.00 \text{ eV}$	1.00
Band 3	$0.33 \text{ eV} < E_B < 0.44 \text{ eV}$	0.11
Band 4	$1.02 \text{ eV} < E_B < 1.43 \text{ eV}$	0.41
Band 5	$1.23 \text{ eV} < E_B < 1.72 \text{ eV}$	0.49
Band 6	$2.57 \text{ eV} < E_B < 2.90 \text{ eV}$	0.33
Band 7	$3.03 \text{ eV} < E_B < 3.31 \text{ eV}$	0.28
Band 8	$3.22 \text{ eV} < E_B < 3.43 \text{ eV}$	0.21
Band 9	$3.46 \text{ eV} < E_B < 4.11 \text{ eV}$	0.65
Band 10	$3.50 \text{ eV} < E_B < 4.11 \text{ eV}$	0.61
Band 11	$3.73 \text{ eV} < E_B < 3.93 \text{ eV}$	0.20

Tabelle 8.6: Energetische Lage und Bandbreite aller mittels LDA berechneten Bänder im Bereich $0 < |E_B| < 4 \text{ eV}$

Die LDA-Rechnungen sagen fünf Bänder mit überwiegend Molybdäncharakter im Bereich $0 < |E_B| < 1.72 \text{ eV}$, eine 0.85 eV breite Energielücke und Bänder mit überwiegend Sauerstoffcharakter im Bereich $|E_B| > 2.55 \text{ eV}$ voraus.

Die Photoemission zeigt im Bereich $0 < |E_B| \lesssim 1.7 \text{ eV}$ nur drei Bänder. Diese werden dem Molybdän zugeordnet, der Energiebereich stimmt exakt mit dem berechneten überein. Im Bereich $1.7 \text{ eV} \lesssim |E_B| \lesssim 2.55 \text{ eV}$ findet sich sowohl im Experiment als auch in der Theorie die Energielücke zwischen den Molybdän- und Sauerstoffbändern. Ihre durch PES bestimmte Breite von 0.95 eV stimmt sehr gut mit der durch LDA berechneten Breite von 0.85 eV überein. Den PES-Peaks im Bereich $|E_B| \gtrsim 2.7 \text{ eV}$ wird in Analogie zu den LDA-Rechnungen hauptsächlich Sauerstoffcharakter zugeordnet. Auch im Bereich des Sauerstoffs liefert die Photoemission weniger Bänder als die LDA berechnet. Im Bereich $2.6 \text{ eV} \lesssim |E_B| \lesssim 4.0 \text{ eV}$ finden sich zwei Photoemissionspeaks, die LDA-Bandstruktur sagt jedoch sechs Bänder für diesen Bereich voraus.

Die verminderte Zahl der mittels PES vermessenen Bänder kann zum einen durch in dieser Symmetrie verbotene Übergänge erklärt werden. Eine exakte Bestimmung der erlaubten und verbotenen Übergänge wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass zwei energetisch eng beieinander liegende Bänder in der Photoemission nicht aufgelöst werden können. Darüber hinaus ist es möglich, dass stark dispergierende Bänder bedingt durch eine geringe \mathbf{k} -Auflösung der PES-Messung verschmiert werden und damit nicht detektierbar sind. Die \mathbf{k} -Auflösung des verwendeten Analysators von $\Delta\mathbf{k} \approx 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ im relevanten Energiebereich, d.h. $\Delta\mathbf{k} \approx 0.02 \cdot k_{\perp}/a^*$, spricht jedoch gegen diese Möglichkeit.

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen alle sechs mittels Photoemissionsspektroskopie vermessenen Bänder einzeln diskutiert werden.

Das von Peak A gebildete Band kann mit Band 3 der LDA-Rechnungen identifiziert werden. Die energetische Lage der beiden Bänder stimmt relativ gut überein. Beide Bänder dispergieren nur schwach, bezüglich der Bandbreite von 0.11 eV findet sich eine exakte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Zuweisung wird bestärkt durch die Betrachtung der ARUPS-Messungen bei Variation der Emissionswinkel (siehe Kap. 8.5.1). Die Lage von Peak A ist demnach stark abhängig von \mathbf{k}_{\parallel} . Bei Variation von k_{\parallel} in Richtung Γ -Z wandert Peak A von $|E_B| = 0.212 \text{ eV}$ am Γ -Punkt zum Fermi-niveau und kreuzt dieses bei $k_{\parallel} = 0.184 \text{ \AA}^{-1}$. Analoges Verhalten zeigt das mittels LDA berechnete Band 3. Es erreicht am Γ -Punkt seine größte Bindungsenergie von $|E_B| = 0.43 \text{ eV}$ und kreuzt in Γ -Z-Richtung das Fermi-niveau bei $k_{\parallel} = 0.265 \text{ \AA}^{-1}$. Das mittels LDA berechnete Band 3 ist etwas stärker gebunden als Band A der Photoemission, qualitativ stimmt das Verhalten in Richtung Γ -Z aber sehr gut überein. Auf Grund der geringen Änderung der Peakpositionen und des kleinen vermessbaren Impulsbereichs wird auf eine Diskussion der Dispersion von Band A verzichtet.

Die energetische Lage und die Bandbreite von Band B und dem berechneten Band 1 stimmen fast perfekt überein. Band 1 erreicht am Γ -Punkt seine maximale Bindungsenergie. Diese sinkt bis zum B-Punkt kontinuierlich auf ihren Minimalwert ab. Extrapoliert man Band B zum Γ -Punkt, so erreicht auch dieses dort seine maximale Bindungsenergie, welche mit zunehmendem k_{\perp} kontinuierlich abnimmt. Im Bereich $1.8 \cdot a^* < k_{\perp} < 2.05 \cdot a^*$ ist Band B über etwa 25% der Brillouinzone nicht zu vermessen. Peak B wird in diesem \mathbf{k} -Bereich vollständig von Peak A überlagert. Im angrenzenden Bereich $1.7 \cdot a^* < k_{\perp} < 1.8 \cdot a^*$ existieren nur wenige Messpunkte. Diese liegen bei einer Bindungsenergie von $|E_B| \approx 0.72 \text{ eV}$, was mit der Bindungsenergie im Bereich $2.2 \cdot a^* < k_{\perp} < 2.3 \cdot a^*$ übereinstimmt. Band B ist daher, in Übereinstimmung mit Band 1, in etwa symmetrisch bezüglich des Γ -Punkts.

Im Bereich von $1.0\text{ eV} \lesssim |E_B| \lesssim 1.7\text{ eV}$ findet sich in der Photoemission ein einziges Band (Band C), nicht zwei parallel verlaufende Bänder, wie durch die Theorie vorhergesagt (Band 4 und Band 5). Peak C, der dieses Band bildet, ist relativ breit und könnte durch zwei Unterstrukturen erzeugt sein. Es ist daher möglich, dass tatsächlich zwei Bänder existieren, diese aber durch PES nicht getrennt aufgelöst werden können. Ursache kann zum einen ein geringerer energetischer Abstand zwischen den beiden Bändern sein. Möglicherweise überschätzt die LDA-Rechnung die energetische Separation von Band 4 und Band 5. Zusätzlich trägt auch die durch die Winkelakzeptanz des Analysators bedingte Impulsunschärfe zur Verschmierung energetisch eng beieinander liegender PES-Peaks bei. Bei der weiteren Diskussion wird statt der beiden LDA-Bänder deren Mittelwert verwendet (Band 4/5). Die Dispersion von Band C ist relativ gering, die Bandbreite beträgt nur 0.25 eV . Die Theorie dagegen sagt für Band 4/5 eine Bandbreite von 0.5 eV voraus. Übereinstimmend weisen Theorie und Experiment am Γ -Punkt ihre größte Bindungsenergie auf. Die Bindungsenergie des berechneten Bandes nimmt in Richtung Γ -B stetig ab und erreicht bei B ihr Minimum. Band 4/5 verläuft symmetrisch bezüglich Γ . Prinzipiell sollten alle Bänder Symmetrie bezüglich des Γ -Punkts aufweisen. Band C jedoch weicht von dieser Symmetrie ab. Vom Γ -Punkt aus zu größeren k_\perp sinkt die Bindungsenergie leicht, erreicht ihr Minimum nach etwa 30% der Distanz Γ -B und bleibt dann konstant auf diesem Wert. Von Γ zu kleineren k_\perp nimmt die Bindungsenergie erst ab. Sie erreicht ihren kleinsten Wert nach ca. 30% der Distanz Γ -B. Danach steigt die Bindungsenergie wieder leicht an. Ursache für die Unterschiede der Dispersion von Band C und Band 4/5 können mögliche Unterstrukturen von Peak C sein. Die Intensität dieser einzelnen Strukturen beeinflusst die Position von Peak C und kann damit seine Dispersion verändern. Auch kann die Energieabhängigkeit der \mathbf{k} -Auflösung eine Rolle spielen. Je größer E_{kin} und damit k_\perp , desto größer ist auch die Verschmierung von k_\perp . Entsprechend nimmt die mittels PES vermessene Banddispersion mit zunehmendem k_\perp ab. Dieser Effekt kann eine Symmetrie der experimentell bestimmten Bänder bezüglich des Γ -Punkts verhindern.

Band D zeigt die stärkste Dispersion aller durch PES vermessenen Bänder. Es erreicht am Γ -Punkt seine minimale Bindungsenergie. Zu kleineren k_\perp steigt die Bindungsenergie erst an, erreicht ihr Maximum bei $k_\perp \approx 1.85 \cdot a^*$ und sinkt dann wieder. Nahe des B-Punkts wird nahezu die Bindungsenergie des Γ -Punkts erreicht. Bewegt man sich vom Γ -Punkt aus zu größeren k_\perp , so findet sich knapp oberhalb des Γ -Punkts ein abrupter Anstieg der Bindungsenergie um etwa 0.2 eV . Mit weiter zunehmendem k_\perp sinkt $|E_B|$ wieder kontinuierlich auf den Wert am Γ -Punkt ab.

Die Zuweisung zu einem der mittels LDA berechneten Bänder ist nicht sofort offensichtlich. Es soll zunächst nur der Bereich $k_\perp < 2.0 \cdot a^*$ diskutiert werden.

Energetisch betrachtet findet sich eine gute Übereinstimmung mit Band 6. Dieses ist zwar leicht schmaler als Band D, verläuft aber nahezu im selben Energiebereich. Allerdings stimmen die beiden Bänder nicht in ihrer Symmetrie überein. Das berechnete Band 6 erreicht, wie Band D, seine minimale Bindungsenergie am Γ -Punkt. Die Bindungsenergie nimmt dann jedoch kontinuierlich in Richtung B zu. Am B-Punkt erreicht sie ihr Maximum. Betrachtet man nur die Symmetrie der mittels LDA bestimmten Bänder, so stimmt einzig Band 8 mit dem experimentellen Band D überein. Band 8 erreicht seine minimale Bindungsenergie am Γ -Punkt. Diese nimmt in Richtung B zu und erreicht ihr Maximum nach ca. 45% der Distanz Γ -B. Danach sinkt die Bindungsenergie in Richtung B wieder auf ihren Wert am Γ -Punkt ab. Bezüglich der Symmetrie findet sich daher eine sehr gute Übereinstimmung von Band D und Band 8. Energetisch betrachtet ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede. Band 8 ist im Mittel um 0.4 eV stärker gebunden als Band D und seine Bandbreite fällt deutlich geringer aus. Eine Entscheidung, ob Band 6 oder Band 8 die Eigenschaften des experimentell bestimmten Bandes D besser beschreiben, kann nur mit der Kenntnis der Stärken und Schwächen der LDA-Rechnung erfolgen. Die LDA berücksichtigt exakt die Symmetrie des Kristallgitters. Hingegen werden die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander nur näherungsweise einbezogen. Aus diesem Grund eignen sich LDA-Rechnungen gut zur Beschreibung der Bandsymmetrie, die energetische Lage der Bänder jedoch ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Das Argument gleicher Symmetrie von theoretischem und experimentellem Band wiegt daher schwerer als die energetische Übereinstimmung. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das mittels PES bestimmte Band D dem berechneten Band 8 entspricht.

Die am Γ -Punkt an Band D beobachtete sprunghafte Abweichung vom kontinuierlichen Bandverlauf kann nicht durch die natürliche Dispersion der Bänder erklärt werden. Eine mögliche Ursache ist die Abhängigkeit des orbitalen Charakters eines Bandes von der Position im \mathbf{k} -Raum. Dies bringt eine Abhängigkeit des Übergangsmatrixelements von \mathbf{k} mit sich. Ein verändertes Matrixelement kann die Anregung aus anderen Anfangszuständen bedingen, andere Bänder würden beobachtet. Da laut LDA im relevanten Bindungsenergiebereich aber kein Band existiert, welches am Γ -Punkt maximale Bindungsenergie aufweist, erscheint dieses Szenario unwahrscheinlich. Eine weitere Ursache kann durch Endzustandseffekte gegeben sein. Wie durch VLEED-Messungen bestimmt wurde, weicht der Verlauf der Endzustandsbänder deutlich von dem freier Elektronen ab (siehe Kap. 8.3). Bandlücken in den Endzustandsbändern können eine sprunghafte Änderung der Bindungsenergie der PES-Peaks hervorrufen. Der Einfluss des Verlaufs der Endzustandsbänder auf die Banddispersion wird in Kap. 8.7.1.3 ausführlich diskutiert.

Band E kann nur über einen kleinen Impulsbereich vermessen werden. Nahe des Γ -Punkts erreicht Band E seine maximale Bindungsenergie, welche im

Bereich $k_{\perp} < 2.0 \cdot a^*$ in Richtung von B absinkt. Nach etwa 35% der Distanz Γ -B wird die minimale Bindungsenergie erreicht. Im entsprechenden Energiebereich finden sich mehrere der durch LDA berechneten Bänder, nämlich Band 9, Band 10 und Band 11. Unter Berücksichtigung der Symmetrie der Bänder kommt jedoch nur Band 11 für die Beschreibung von Band E in Frage. Es erreicht ein lokales Maximum der Bindungsenergie am Γ -Punkt. Die Bindungsenergie nimmt in Richtung zu B ab und erreicht ihr Minimum nach 47% der Distanz Γ -B. Anschließend steigt die Bindungsenergie bis zum B-Punkt auf ihren Maximalwert an. Die Symmetrie von Band E und Band 11 ist also in guter Übereinstimmung. Die Bandbreite des berechneten Bandes stimmt nahezu mit dem Experiment überein, das mittels LDA bestimmte Band ist jedoch um etwa 0.3 eV stärker gebunden. Trotz der leicht unterschiedlichen Bindungsenergie, die auf die Schwächen der LDA bei der Bestimmung der energetischen Lage der Bänder zurückgeführt werden kann, soll die gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und mittels LDA berechnetem Bandverlauf betont werden.

Nahe des Γ -Punkts findet eine plötzliche Abnahme der Bindungsenergie von Band E um 0.4 eV statt. Dies führt zu einem diskontinuierlichen Bandverlauf. Im Bereich $1.95 \cdot a^* < k_{\perp} < 2.1 \cdot a^*$ verläuft Band E nahezu konstant bei $E_B = -3.3$ eV. Der Sprung in der Banddispersion kann, wie auch schon bei Band D, durch Endzustandseffekte hervorgerufen werden. Die Diskussion der Endzustandseffekte findet sich in Kap. 8.7.1.3. Eine weitere Ursache kann die Abhängigkeit des orbitalen Charakters der Bänder von der Position im \mathbf{k} -Raum sein. Bedingt durch ein verändertes Übergangsmatrixelement ist dann die Anregung von Elektronen aus einem anderen Anfangsband möglich. Im entsprechenden Energie- und Impulsbereich verlaufen die berechneten Bänder 9 und 10. Die energetische Lage dieser durch LDA bestimmten Bänder und des experimentellen Bandes am Γ -Punkt stimmen gut überein. Über die Banddispersion von Band E im Impulsbereich $k_{\perp} > 1.95 \cdot a^*$ kann keine Aussage gemacht werden, der vermessbare Bereich ist zu gering. Es ist also möglich, dass Band E oberhalb des Sprunges in der Banddispersion durch Band 9 oder Band 10 der LDA-Rechnungen beschrieben wird.

8.7.1.2 Bestimmung der Peakintensitäten

Eine Bestimmung der Intensitäten der PES-Peaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie kann weitere Informationen über die Valenzbandstruktur von MoO_2 liefern. Die Intensität der einzelnen Peaks ist von mehreren Faktoren bestimmt (siehe Kap. 2.5). Zum einen können Resonanzeffekte zu starken Intensitätsvariationen führen, was die Identifizierung des atomaren Charakters der PES-Peaks ermöglicht. Zum anderen kann die Dichte der Endzustände einen großen Einfluss auf die Peakintensität ausüben. Diese Komponente liefert Informationen über die Endzustände des Photoemissionsprozesses und die Lage

der Hochsymmetriepunkte. Ferner ist ein Einfluss des Übergangsmatrixelements auf die Peakintensitäten möglich. Im weiteren soll untersucht werden, welcher der beschriebenen Effekte für die Variation der Intensität der PES-Peaks entscheidend ist.

Abb. 8.58 zeigt die Intensität der Peaks im Bereich $0 < |E_B| < 5.5 \text{ eV}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Für alle vermessenen Spektren wurde im Bereich $0 < |E_B| < 2.5 \text{ eV}$ ein Shirley-Untergrund berechnet. Die Intensität der Peaks wurde normiert auf die Fläche dieses Shirley-Untergrunds. Durch die Normierung sollen energieabhängige Variationen des Photonenflusses der Beamline korrigiert werden. Insgesamt wurde der Photonenenergiebereich von 13 eV bis 54 eV vermessen. Dieser ist zur besseren Übersichtlichkeit in zwei Plots aufgeteilt, wobei Abb. 8.58 a) den Bereich geringer Photonenenergien darstellt, Abb. 8.58 b) den Bereich hoher Photonenenergien.

Drei Kurven in Abb. 8.58, welche die Intensität von Peak B und Peak C sowie die Intensität an der Fermikante darstellen, zeigen über den gesamten Energiebereich kaum Intensitätsvariationen. Hingegen variiert die normierte Intensität der restlichen vier PES-Peaks stark. Die Intensitätsverläufe der Peaks A, D und E zeigen eine Doppelstruktur mit deutlich erhöhter Intensität im Bereich $16 \text{ eV} < E_{ph} < 25 \text{ eV}$. Bei höheren Photonenenergien sind in den PES-Spektren diese Peaks nicht mehr zu beobachten, die entsprechenden Intensitätskurven fehlen daher. Die Intensität von Peak F zeigt ein Minimum im Energiebereich zwischen $18 \text{ eV} < E_{ph} < 21 \text{ eV}$ und ein Maximum bei $E_{ph} \approx 26 \text{ eV}$. Peak F wurde in Bereich hoher Photonenenergien nicht vermessen. Die genaue energetische Lage der Intensitätsmaxima, sowohl in Abhängigkeit von der Photonenenergie als auch der Endzustandsenergie ($E_f = E_{ph} - |E_B|$), ist in Tabelle 8.7 aufgeführt.

Die starke Intensitätsvariation von Peak A, D und E lässt zuerst einen Resonanzeffekt vermuten. Die Resonanzerhöhung müsste bei Photonenenergien liegen, die der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus entsprechen. Im interessierenden Energiebereich finden sich in den PES-Messungen die Sauerstoff $2s$ -Zustände bei $|E_B| = 18.1 \text{ eV}$ und $|E_B| = 21.7 \text{ eV}$ und die Molybdän $4p$ -Zustände bei $|E_B| = 36.6 \text{ eV}$ (siehe Kap. 8.4). Die Lage der Sauerstoff-Rumpfniveaus fällt grob mit dem Bereich der starken Intensitätsüberhöhung zusammen. Auch die Sauerstoffzustände weisen eine Doppelstruktur auf. Die Intensitätserhöhung könnte also durch eine Resonanz am Sauerstoff $2s$ -Niveau bedingt sein.

Für diese Vermutung spricht, dass Peak A, Peak D und Peak E einen sehr starken, scharf ausgeprägten Intensitätsanstieg zeigen. Der Vergleich mit Bandstrukturrechnungen legt einen sauerstoffartigen Charakter von Peak D und E nahe (siehe Kap. 8.7.1.1), eine Sauerstoffresonanz wäre daher denkbar. Der Intensitätsanstieg von Peak A, der eigentlich im Bereich der Mo $4d$ -Zustände liegt, kann durch eine Hybridisierung von Sauerstoff- und Molybdänzuständen erklärt werden. Dies zeigt ein Vergleich mit Cluster-Rechnungen an anderen Übergangsmetalloxiden

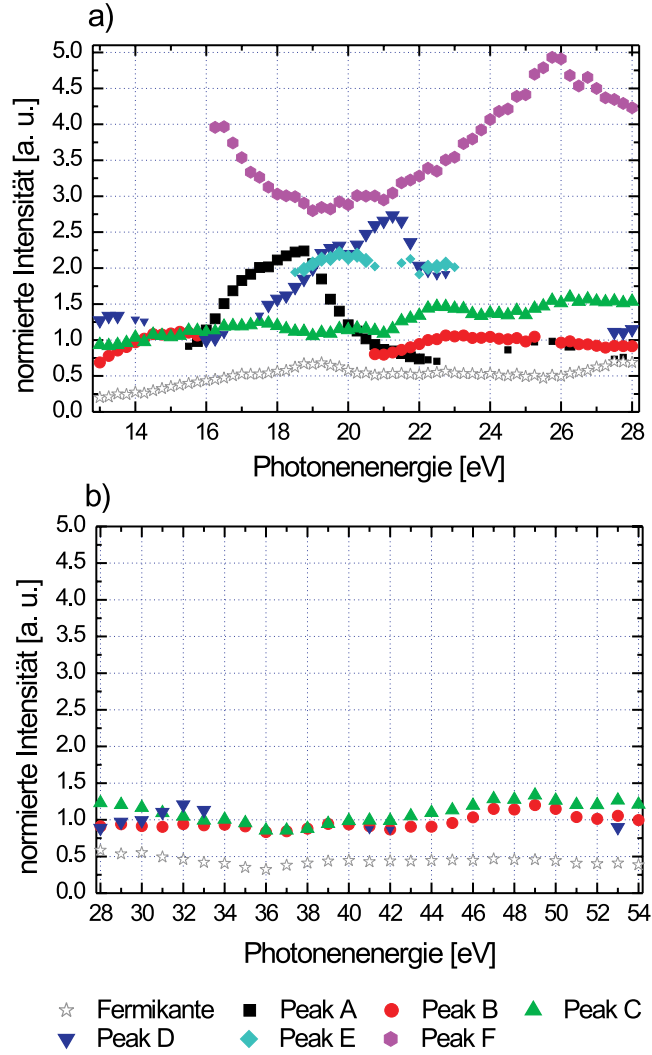


Abbildung 8.58: Normierte Intensität der Photoemissionspeaks gemessen in normaler Emission in Abhängigkeit von der Photonenenergie: a) Bereich geringer Photonenenergien: $13 \text{ eV} < E_{ph} < 28 \text{ eV}$, b) Bereich hoher Photonenenergien: $28 \text{ eV} < E_{ph} < 54 \text{ eV}$

und Hochtemperatursupraleitern (siehe z. B. [van der Laan 1981], [Davis 1986], [Chiaia 1995] und alle darin enthaltenen Referenzen). Der Hybridisierung von Metallatom ($4d^n$) und Ligand (L) wird dadurch Rechnung getragen, dass als Anfangszustand eine Mischung von $4d^n$ - und $4d^{n+1}\underline{L}$ -Konfigurationen betrachtet wird⁹. Als mögliche Endzustände ergeben sich damit $4d^{n-1}\underline{L}$, $4d^n\underline{L}$, und $4d^{n+1}\underline{L}^2$. Die prinzipielle energetische Lage der Endkonfigurationen ergibt sich aus den Cluster-Rechnungen. Demnach hat die geringste Energie eine Mischung aus $4d^n\underline{L}$ und $4d^{n+1}\underline{L}^2$ Zuständen, die deshalb für spektrale Intensität nahe dem

⁹ \underline{L} steht für ein fehlendes Elektron am Liganden.

	E_{ph} [eV]	E_f [eV]
Peak A	18.75 (17.5)	18.49 (17.22)
Peak D	21.25 19.75	18.55 16.86
Peak E	(22.25) 20.0	(18.95) 16.31
Peak F	25.75	20.63

Tabelle 8.7: Energetische Lage der Intensitätsmaxima der einzelnen PES-Peaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie E_{ph} und der Endzustandsenergie E_f : Schwach ausgeprägte Maxima sind mit Klammern versehen.

Ferminiveau verantwortlich sind.

Der durch die Hybridisierung entstandene Anfangszustand $d^{n+1}\underline{L}$ sorgt also für eine Sauerstoff-Zustandsdichte am Ferminiveau. Er kann außerdem durch einen direkten Übergang und durch einen Auger-Zerfall in den Endzustand $4d^{n+1}\underline{L}^2$ übergehen, welcher für spektrale Intensität nahe dem Ferminiveau sorgt. Diese Endkonfiguration kann daher resonantes Verhalten bei der Energie eines Sauerstoff-Rumpfniveaus zeigen.

Gegen die Deutung der Intensitätserhöhung als Sauerstoff-Resonanzeffekt sprechen allerdings die genauen energetischen Positionen der Intensitätsmaxima. Zum einen sind die Intensitätskurven zueinander energetisch verschoben. Zum Beispiel liegt der höherenergetische Peak der Doppelstruktur für Peak A bei $E_{ph} = 18.75$ eV, für Peak D bei $E_{ph} = 21.25$ eV und für Peak E bei $E_{ph} = 22.25$ eV. Seine energetische Position variiert also um 3.5 eV. Entsprechend der mittels PES bestimmten energetischen Lage der Sauerstoff $2s$ -Struktur (siehe Abb. 8.12) wäre ein Peak bei $E_{ph} = 21.7$ eV zu erwarten. Zum anderen stimmt auch der energetische Abstand der zwei Unterstrukturen nicht mit dem Abstand der $2s$ -Strukturen überein. Bei Peak A beträgt dieser Abstand 1.25 eV, bei Peak D 1.5 eV und bei Peak E 2.25 eV. Der Abstand der O $2s$ -Strukturen beträgt dagegen 3.6 eV. Ferner zeigt Peak F, der eindeutig im Bereich der O $2p$ -Bänder liegt, keinerlei Resonanzverhalten im Energiebereich der O $2s$ -Resonanz. Er zeigt ein Maximum bei 25.75 eV, was deutlich über der Energie der Sauerstoff Rumpfniveaus liegt und nicht durch einen Resonanzeffekt erklärt werden kann. Im erwarteten Energiebereich weist seine Intensität ein Minimum auf. Es muss jedoch betont werden, dass nicht jeder Sauerstoff-Peak notwendigerweise eine O $2s$ -Resonanzerhöhung zeigen muss. Vielmehr kann bei den Hauptlinien auch ein Minimum der Intensität auftreten. Das Resonanzverhalten ist von der genauen Elektronenkonfiguration des Anfangszustands abhängig.

Auch das Übergangsmatrixelement kann starken Einfluss auf die Intensität der PES-Peaks ausüben. Betrachtet man die atomaren Wirkungsquerschnitte von Molybdän und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Photonenenergie, so findet sich für beide Atomarten ein breites Maximum des Wirkungsquerschnitts zwischen 10 eV und 40 eV [Yeh 1985]. Sowohl sauerstoff- als auch molybdänartige Peaks müssten daher in diesem Bereich einen langsamen Intensitätsanstieg aufweisen. Das beobachtete Intensitätsverhalten, bei dem nur ein Teil der Peaks starke Intensitätsvariationen aufweist, kann daher nicht allein durch atomare Matrixelementeffekte erklärt werden. Berücksichtigt man auch den Einfluss des Festkörpers auf das Übergangsmatrixelement so ist zu erwarten, dass sich auf Grund der Periodizität des Kristalls die Intensitätsvariationen in allen Brillouin-zonen wiederholen. Die mit zunehmender kinetischer Energie anwachsende Impulsunschärfe führt jedoch zu einer Abschwächung der Strukturen. Dennoch sollten zumindest schwache Intensitätsvariationen bei hohen Photonenenergien wieder auftreten. Es wurde jedoch im gesamten untersuchten Energiebereich bis $E_{ph} = 60$ eV keine Wiederholung der Strukturen im Intensitätsverlauf beobachtet. Insgesamt gibt es also keine Anzeichen, dass die Intensitätsvariationen durch Matrixelementeffekte hervorgerufen sind.

Eine weitere Ursache für die starken Intensitätsvariationen der PES-Peaks können Endzustandseffekte sein. Für diese Deutung spricht, dass die Intensitätsmaxima von Peak A, Peak D und Peak E nahezu bei der selben Endzustandsenergie liegen (siehe Tabelle 8.7). Der höherenergetische Peak der beobachteten Doppelstrukturen liegt für Peak A bei einer Endzustandsenergie von $E_f = 18.49$ eV, für Peak D bei $E_f = 18.55$ eV und für Peak E bei $E_f = 18.95$ eV. Seine energetische Lage variiert also nur um 0.46 eV. Auch die Endzustandsenergie des niederenergetischen Peaks der Doppelstruktur stimmt für alle drei PES-Peaks sehr gut überein. Es findet sich hier $E_f = 17.22$ eV, $E_f = 16.84$ eV und $E_f = 16.31$ eV. Hohe Endzustandsdichten treten auf, wenn sehr flach verlaufende Bänder existieren, was vor allem an den Zonenrändern der Fall ist. Dies würde bedeuten, dass bei den Endzustandsenergien $E_f \approx 16.8$ eV und $E_f \approx 18.7$ eV jeweils ein sehr flach verlaufendes Endzustandsband existiert, wahrscheinlich entweder am Γ -Punkt oder am B-Punkt. Auch die VLEED-Messungen weisen bei $E = 19.04$ eV ein Extremum in dT/dE auf (siehe Kap. 8.3), was auf eine erhöhte Endzustandsdichte hinweist. Auf Grund der Symmetrie der mittels ARUPS vermessenen Fermifläche konnte der Γ -Punkt bei $E_f \approx 19$ eV lokalisiert werden (siehe Kap. 8.6.2.1), was in sehr guter Übereinstimmung mit der Energie der Intensitätserhöhung von $E_f = 18.7$ eV ist. Die Lage eines Hochsymmetriepunkts bei $E_f \approx 19$ eV wird also durch die Variation der Peakintensität bestätigt. Bei der Endzustandsenergie von 16.8 eV scheint k_{\perp} jedoch keinen Hochsymmetriepunkt zu erreichen. Auch die VLEED-Messungen geben bei dieser Endzustandsenergie keinen Hinweis auf eine erhöhte Endzustandsdichte. Die Ursache der Intensitätserhöhung der PES-Peaks

bei $E_f = 16.8 \text{ eV}$ ist daher unklar.

Das Intensitätsmaximum von Peak F liegt bei $E_f = 20.6 \text{ eV}$. Bei nahezu der gleichen Energie weisen die VLEED-Messungen ein Extremum in dT/dE auf. Dieses findet sich bei $E = 20.3 \text{ eV}$. Die beiden Ergebnisse sind konsistent und deuten auf ein sehr flach verlaufendes Endzustandsband bei $E \approx 20.5 \text{ eV}$ hin. Berücksichtigt man die Symmetrie der Fermifläche, so erreicht k_\perp bei dieser Energie jedoch keinen Hochsymmetriepunkt.

Insgesamt deutet vieles darauf hin, dass die starken Intensitätsvariation von Peak A, D, E und F nicht durch einen Resonanzeffekt am O 2s-Niveau sondern durch Endzustandseffekte hervorgerufen werden. Die Annahme einer resonanten Intensitätserhöhung kann nur qualitativ bestätigt werden. Quantitativ stehen einige der Messergebnisse, vor allem die energetische Lage der Intensitätsmaxima, eindeutig im Widerspruch zu einer Resonanzüberhöhung. Die Analyse der Peakintensitäten kann folglich nicht zur Klärung des atomaren Charakters der einzelnen Peaks beitragen. Auch für den Einfluss von Matrixelementeffekten gibt es keine Bestätigung. Keine Beobachtung spricht jedoch gegen die Annahme einer erhöhten Endzustandsdichte als Ursprung der starken Intensitätszunahme, sie wird vielmehr quantitativ durch die übereinstimmenden Endzustandsenergien der Intensitätsmaxima gestützt. Auch die Position eines Hochsymmetriepunkts, die sich aus einer erhöhten Endzustandsdichte ergibt, stimmt sehr gut mit Ergebnissen aus VLEED-Messungen und mit der durch die Symmetrie der Fermifläche bestimmten Lage des Γ -Punkts überein.

8.7.1.3 Einfluss von Endzustandseffekten auf die Dispersion

Sowohl die VLEED-Messungen (Kap. 8.3) als auch der mittels PES in normaler Emission vermessene Verlauf der besetzten Bänder (siehe Kap. 8.7.1) und die Auswertung der entsprechenden Peakintensitäten lassen vermuten, dass das Verhalten der relevanten Endzustandsbänder von dem Freier-Elektronen-Endzustände abweicht. Die mittels PES vermessenen Bänder D und E (siehe Abb. 8.57) zeigen Diskontinuitäten im Bandverlauf, welche nicht durch die natürliche Banddispersion zu erklären sind. Die Intensität der PES-Peaks variiert stark in Abhängigkeit von der Photonenenergie, was ein Hinweis auf eine stark erhöhte Endzustandsdichte bei den entsprechenden Energien ist. Zuletzt weist der Gradient der mittels VLEED bestimmten Transmission $T(E)$, dT/dE , deutlich mehr Extrema auf als für die Endzustände freier Elektronen erwartet. Einzig die Bestimmung der Fermiflächen hat keinen Hinweis auf Endzustandseffekte geliefert. Elektronenübergänge aus den besetzten Bändern nahe dem Fermi-niveau scheinen in Endzustandsbänder zu erfolgen, deren Verlauf denen Freier-Elektronen-Endzustände ähnlich ist.

Die stärkste Unstetigkeit des mittels Photoemission bestimmten Bandverlaufs sowohl von Band D als auch Band E findet sich im Bereich der Endzustandsenergie

$18\text{ eV} < E_f < 20\text{ eV}$ (siehe Abb. 8.56). In diesem Energiebereich zeigt auch die Intensität der zugehörigen Peaks eine starke Zunahme (siehe Abb. 8.58). Die Intensität von Peak D weist bei $E_f = 18.55\text{ eV}$, die von Peak E bei $E_f = 18.95\text{ eV}$ ein Maximum auf. Ferner findet sich ein Maximum der Intensität von Peak F bei $E_f = 20.6\text{ eV}$. Die erhöhte Intensität der PES-Peaks deutet auf eine erhöhte Endzustandsdichte und damit auf sehr flach verlaufende Bänder bei $E_f \approx 19\text{ eV}$ und $E_f \approx 20.6\text{ eV}$ hin. Dies ist oft an der Ober- und Unterkante von Bandlücken der Fall. dT/dE durchläuft bei $E = 19.04\text{ eV}$ ein Minimum und bei $E = 20.3\text{ eV}$ ein Maximum (siehe Abb. 8.10). Die Aufeinanderfolge von Minimum und Maximum im VLEED-Spektrum zeigt, dass das Endzustandsband, welches im Bereich $E_f < 19\text{ eV}$ für eine stetige Dispersion der PES-Peaks gesorgt hat, im Bereich $19\text{ eV} < E_f < 20.5\text{ eV}$ entweder stark verzerrt ist oder eine Bandlücke aufweist. Der Verlauf der Dispersion von Band D und Band E und die hohe Endzustandsdichte legen nahe, dass das bis dahin relevante Endzustandsband bei $E_f \approx 19\text{ eV}$ beendet ist und erst bei $E_f \approx 20.5\text{ eV}$ wieder beginnt. Die dazwischen liegende Bandlücke zwingt zu Anregungen in andere Endzustandsbänder, die in diesem Energiebereich existieren. Die Anregung findet dann auf Grund der Bedingung $E_f = E_{ph} - |E_B|$ und der Dispersion der Bänder an anderer Position im Impulsraum statt. Die Impulsänderung ist der Messung nicht direkt zugänglich und nur bei Kenntnis der Endzustände zu klären. Die Benutzung der Näherung Freier-Elektronen-Endzustände führt zu einer fehlerhaften Impulsberechnung und ist damit verantwortlich für die beobachtete Unstetigkeit in der Dispersion.

Eine ähnliche Situation findet sich im Bereich $10\text{ eV} < E_f < 12\text{ eV}$. Auch hier findet sich sowohl ein Sprung im Bandverlauf von Band D als auch eine Aufeinanderfolge von Minimum und Maximum in dT/dE . Das Minimum in dT/dE liegt bei $E = 10.54\text{ eV}$, das Maximum bei $E = 12.46\text{ eV}$. Auch in diesem Bereich scheint sich eine Bandlücke im Endzustandsband aufzutun, die zur Anregung in andere in diesem Bereich existierende Endzustandsbänder zwingt und damit eine Unstetigkeit im Verlauf der mittels PES vermessenen besetzten Bänder erzeugt. Im Bereich $14\text{ eV} < E_f < 15\text{ eV}$ und $22\text{ eV} < E_f < 23\text{ eV}$ findet sich zwar eine Aufeinanderfolge von Minimum und Maximum in dT/dE , jedoch nur eine geringe Irregularität in der Dispersion von Band D. Hier scheint sich keine Bandlücke im Endzustandsband aufzutun, dieses ist wahrscheinlich nur stark verzerrt im Vergleich zum Verlauf eines Freien-Elektronen-Bandes.

8.7.1.4 Diskussion der Messungen in normaler Emission

Die Vermessung der Banddispersion von MoO_2 in Richtung Γ -B mit Hilfe von Photoemissionsmessungen in normaler Emission an der (100)-Oberfläche konnte erfolgreich durchgeführt werden und hat zu neuen Erkenntnissen über den Bandverlauf der besetzten und der unbesetzten Bänder geführt. Zusammenfassend kann eine gute Übereinstimmung zwischen der durch Photoemission bestimmten Dispersion der besetzten Bänder und den existierenden LDA-

Bandstrukturechnungen festgestellt werden. Sowohl die Lage der Bänder als auch ihre Symmetrie werden in den wesentlichen Zügen gut durch die Theorie beschrieben. Eine Zuordnung der PES-Bänder zu theoretischen Bändern ist möglich.

Jedoch werden in der Photoemission nicht zu allen theoretisch vorhergesagten Bändern Peaks beobachtet. Auch können auf Grund von Matrixelementeffekten und Überlagerung der Peaks die existierenden PES-Strukturen oft nicht über den gesamten Impulsbereich verfolgt werden. Des weiteren war die Impulsbestimmung problematisch, da der Verlauf der Endzustandsbänder von MoO_2 unbekannt ist. Die verwendete Näherung Freier-Elektronen-Endzustände scheint nicht über den gesamten Impulsbereich gerechtfertigt. Ihre Verwendung bedingt Verzerrungen und Unstetigkeiten in der mittels PES bestimmten Banddispersion. Diese Problematik konnte unter Berücksichtigung von VLEED-Messungen und Untersuchung der PES-Peakintensitäten genauer diskutiert werden.

8.8 Diskussion

Die atomare Struktur der durch Heizen auf 750°C gereinigten $\text{MoO}_2(100)$ -Einkristalloberflächen wurde durch LEED und STM untersucht. Das Heizen der Probe ermöglicht die Präparation einer weitgehend von Verunreinigungen befreiten und atomar geordneten Oberfläche. Die mittels LEED beobachtete Symmetrie ist in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur des Volumens von MoO_2 .

Die gereinigten Einkristalloberflächen wurden mittels winkelaufgelöster Photoemission untersucht. Die PES-Peaks zeigen eine deutliche Dispersion in Abhängigkeit von der Photonenenergie und dem Austrittswinkel, was die Bestimmung des Fermikörpers und der Banddispersion von MoO_2 mittels Photoemissionsspektroskopie ermöglicht. Durch unterschiedliche Messgeometrien konnte die Vermessung verschiedener Schnitte durch den Fermikörper realisiert werden. Alle untersuchten Schnitte sind in guter Übereinstimmung mit existierenden LDA-Rechnungen. Auch die Banddispersion stimmt in den wesentlichen Zügen mit den Bandstrukturechnungen überein. Sowohl die energetische Lage vieler Bänder als auch deren Symmetrie konnten bestätigt werden.

Es ist gelungen, eine Einkristalloberfläche zu präparieren, die sowohl in ihrer Kristallstruktur als auch ihren elektronischen Eigenschaften mit dem Volumen von MoO_2 übereinstimmt. Trotz der hohen Oberflächensensitivität der Photoemissionsspektroskopie konnten Volumeneigenschaften wie der Fermikörper oder die Banddispersion vermessen werden. Die Vorhersagen der LDA-Bandstrukturechnungen stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Sowohl die experimentelle Vermessung mittels ARUPS als auch die theoretische Behandlung durch LDA-Rechnungen sind gut geeignet zur

Beschreibung der elektronischen Eigenschaften des Systems MoO_2 .

9 Abweichungen vom volumenartigen Verhalten

Die in Kap. 8 vorgestellten Messungen volumenartiger Eigenschaften von MoO_2 wurden an spiegelnden Einkristalloberflächen durchgeführt, die vorher etwa zehn Minuten *in situ* auf 750°C geheizt wurden. Auf diese Weise konnten atomar geordnete und von Verunreinigungen befreite Oberflächen präpariert werden, wie durch LEED und STM nachgewiesen wurde. Die entsprechenden LEED-Reflexe weisen die Symmetrie des Volumens auf.

Abweichungen von der beschriebenen Präparationsmethode, wie z.B. langes Heizen oder Sputtern, führen zu deutlichen Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit. Es bilden sich unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen aus, die Oberfläche spiegelt nicht mehr die Volumeneigenschaften des Kristalls wieder. Die möglichen Rekonstruktionen der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche, die entsprechenden Präparationsbedingungen und die Umwandlung der verschiedenen Rekonstruktionen ineinander sollen im Weiteren untersucht werden. Die Rekonstruktionen der Oberfläche wurden mittels LEED und STM charakterisiert, die entsprechende elektronische Struktur wurde mittels Photoemissionsmessungen und VLEED vermessen.

9.1 Langes Heizen der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche - Die (4×1) -Rekonstruktion

Zunächst sollen die Auswirkungen des langen Heizens auf die $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche untersucht werden. Erhitzt man die Oberfläche *in situ* auf 750°C , so bleibt diese für lange Zeit in ihrem unrekonstruierten Zustand. Das entsprechende (1×1) LEED-Bild kann noch nach mehreren Stunden des Heizens beobachtet werden. Erst nach einer Heizdauer von mehr als 10 Stunden sind Veränderungen der Oberfläche zu bemerken, es bildet sich eine (4×1) -Rekonstruktion aus.

9.1.1 LEED

Abb. 9.1 zeigt das LEED-Pattern einer $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche, welche insgesamt mehr als 15 Stunden *in situ* auf 750°C erhitzt wurde. Die Einfallenergie der

Elektronen betrug 70 eV.

Die sehr deutlich ausgeprägten LEED-Reflexe sind in einer rechteckigen Gitterstruktur angeordnet, die reziproke Elementarzelle ist in Abb. 9.1 markiert. Eine quantitative Auswertung der Rechteckstruktur (siehe Kap. 4.1) ergibt die Gitterkonstanten $b_{LEED\ (4\times 1)} = 20.1\ \text{\AA} \pm 0.4\ \text{\AA}$ und $c_{LEED\ (4\times 1)} = 5.6\ \text{\AA} \pm 0.4\ \text{\AA}$. Die angegebenen Fehler ergeben sich zum einen aus der Statistik mehrerer Messungen, zum anderen wird eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Parameter des LEED-Experiments berücksichtigt.

An der kurz geheizten Oberfläche von MoO_2 wurde in Kap. 8.1.1 eine Gitterkonstante von $b_{LEED} = 5.0\ \text{\AA} \pm 0.4\ \text{\AA}$ beobachtet, in guter Übereinstimmung mit der auf Grund der Kristallstruktur von MoO_2 erwarteten Gitterkonstante von $b = 4.86\ \text{\AA}$. Die an der lange geheizten Oberfläche bestimmte Gitterkonstante von $b_{LEED\ (4\times 1)} = 20.1\ \text{\AA} \pm 0.4\ \text{\AA}$ ist fast exakt um den Faktor vier größer als b und b_{LEED} . In \mathbf{b} -Richtung hat sich die Oberflächenelementarzelle durch das lange Heizen um den Faktor vier vergrößert, die Oberfläche ist in dieser Richtung rekonstruiert.

$c_{LEED\ (4\times 1)} = 5.6\ \text{\AA} \pm 0.4\ \text{\AA}$ stimmt im Rahmen des Fehlers mit der Gitterkonstante $c_{LEED} = 5.9\ \text{\AA} \pm 0.4\ \text{\AA}$ überein, welche an der kurz geheizten Oberfläche bestimmt wurde. Auch die auf Grund der Volumenstruktur von MoO_2 zu erwartende Gitterkonstante von $c = 5.63\ \text{\AA}$ entspricht $c_{LEED\ (4\times 1)}$ sehr gut. In

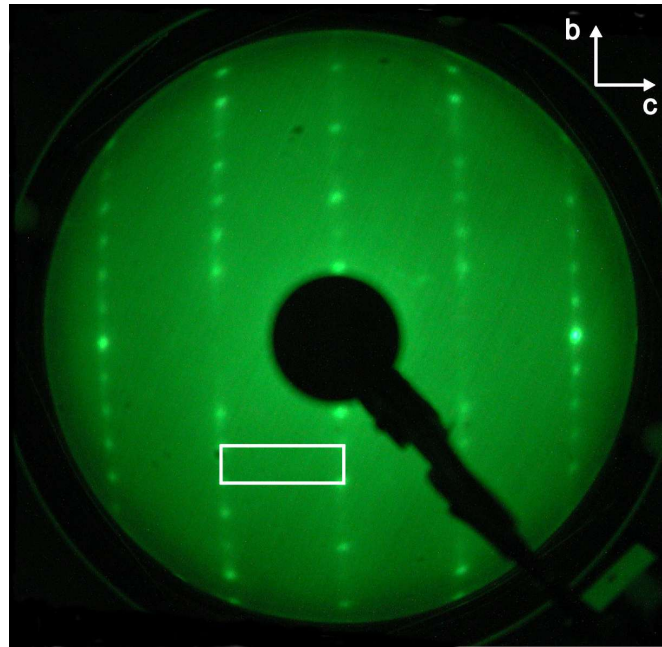


Abbildung 9.1: LEED-Pattern der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche, aufgenommen nachdem die Probe bei 750°C für mehr als 15 Stunden geheizt wurde: Es ist eine (4×1) -Rekonstruktion zu beobachten, die entsprechende reziproke Elementarzelle ist eingezeichnet. $E = 70\ \text{eV}$

c-Richtung hat sich die Gitterstruktur durch das Heizen nicht verändert, es findet sich keine Rekonstruktion.

Aus der Vergrößerung der Gitterkonstante in **b**-Richtung um den Faktor vier und der unveränderten Gitterkonstante in **c**-Richtung folgt eine (4 × 1)-Rekonstruktion der MoO₂(100)-Oberfläche bei langem Heizen auf 750°C. Die deutlich ausgeprägten Reflexe lassen auf eine sehr saubere Oberfläche schließen.

9.1.2 STM

Zur Bestimmung der atomaren Ordnung der mittels LEED beobachteten (4 × 1)-Rekonstruktion der lange geheizten MoO₂(100)-Oberfläche erfolgt eine Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie. Abb. 9.2 und Abb. 9.3 zeigen zwei für die rekonstruierte Oberfläche charakteristische STM-Aufnahmen. Die Ausschnitte haben eine Größe von 250 Å × 250 Å und 200 Å × 200 Å.

Beide dargestellten Oberflächenausschnitte sind insgesamt sehr flach, die maximale Höhenvariation beträgt 6.5 Å. Es sind keinerlei Kontaminationen zu erkennen. Beide Aufnahmen zeigen eine Streifenstruktur, welche typisch ist für alle an der MoO₂(100) (4 × 1)-Oberfläche aufgenommenen STM-Bilder. Die Streifen liegen teilweise in der gleichen Ebene, teilweise sind sie durch Stufen unterschiedlicher Höhe voneinander getrennt. Es finden sich drei charakteristische Streifenabstände: Die Streifen in Abb. 9.2 weisen alle den gleichen Abstand von $9.9 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$ zueinander auf. In Abb. 9.3 dagegen existieren schmale Streifen mit einem Abstand von $7.3 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$ und breite Streifen mit einem Abstand von $12.0 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$. Die entsprechenden Abstände sind in Abb. 9.2 und Abb. 9.3 markiert. Das Höhenprofil in Abb. 9.2 zeigt einen Schnitt senkrecht zur Richtung der Streifen. Im untersuchten Bereich weisen die Streifen zwei unterschiedliche Höhen auf. Abwechselnd finden sich niedrige und hohe Streifen, der Höhenunterschied beträgt etwa $0.6 \text{ Å} \pm 0.2 \text{ Å}$. Streifen ähnlicher Höhe haben einen Abstand von $20.2 \text{ Å} \pm 1.0 \text{ Å}$ zueinander. Alle angegebenen Fehler sind statistischer Natur und geben die mittlere Abweichung der Werte bei mehreren Messungen wieder.

Innerhalb der Streifen ist in Abb. 9.2 keinerlei Unterstruktur zu erkennen, es können keine einzelnen hellen Spots ausgemacht werden. Gleiches gilt für die breiten Streifen in Abb. 9.3. Die schmalen Streifen in Abb. 9.3 dagegen zeigen schwache Unterstrukturen. Die Qualität ist allerdings sehr schlecht. Erschwerend kommt hinzu, dass die Spots unterschiedliche Größen aufweisen. Teilweise scheinen zwei einzelne Spots zu einem länglichen großen Spot verbunden zu sein. Der Abstand der Strukturen innerhalb der schmalen Streifen kann daher nur sehr grob auf 5.0 Å bis 8.0 Å abgeschätzt werden.

Die mittels STM beobachtete Streifenordnung kann mit Hilfe der Kristallstruktur von MoO₂ erklärt werden. Da das LEED-Pattern eine rechteckige Gitterstruktur mit (4 × 1)-Rekonstruktion aufweist, kann die beobachtete Strei-

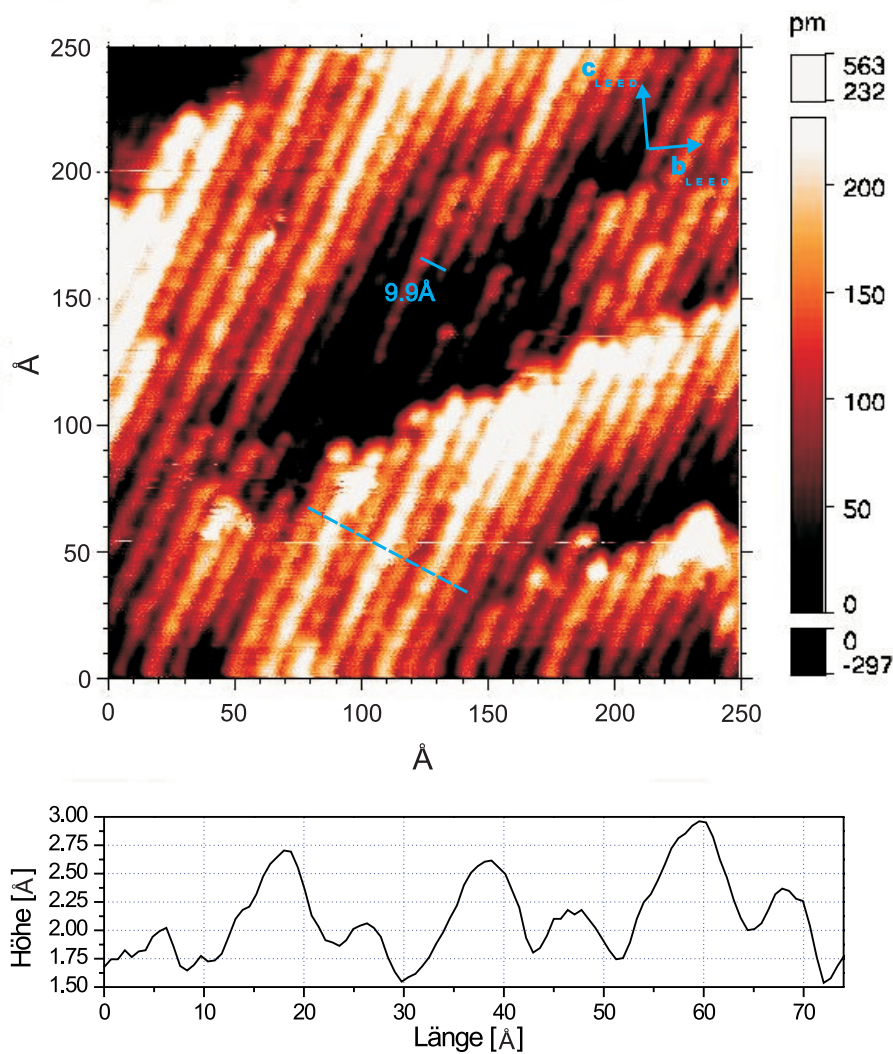


Abbildung 9.2: STM-Aufnahme der durch langes Heizen präparierten $\text{MoO}_2(100)$ (4×1)-Oberfläche: Es ist die für diese Präparationsmethode typische Streifenstruktur zu erkennen. Alle Streifen weisen den gleichen Abstand von $9.9 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ zueinander auf. Das Höhenprofil ist entlang der gestrichelten Linie aufgenommen. Man beobachtet eine unterschiedliche Höhe benachbarter Streifen. Die Streifen ähnlicher Höhe haben einen Abstand von $20.2 \text{ \AA} \pm 1.0 \text{ \AA}$. Tunnelparameter: $U = -1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$

fenstruktur nicht auf der in Kap. 8.2.1 diskutierten, aufgeweiteten Gitterstruktur mit schiefwinkliger Elementarzelle basieren. Die Grundlage scheint vielmehr die rechtwinklige Elementarzelle der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche zu sein.

Wie im Zusammenhang mit den STM-Bildern der kurz geheizten $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche diskutiert, deutet vieles auf einen polaren Oberflächenabschluss hin (siehe Kap. 8.2.1). Zur Verminderung der Oberflächenenergie einer polaren

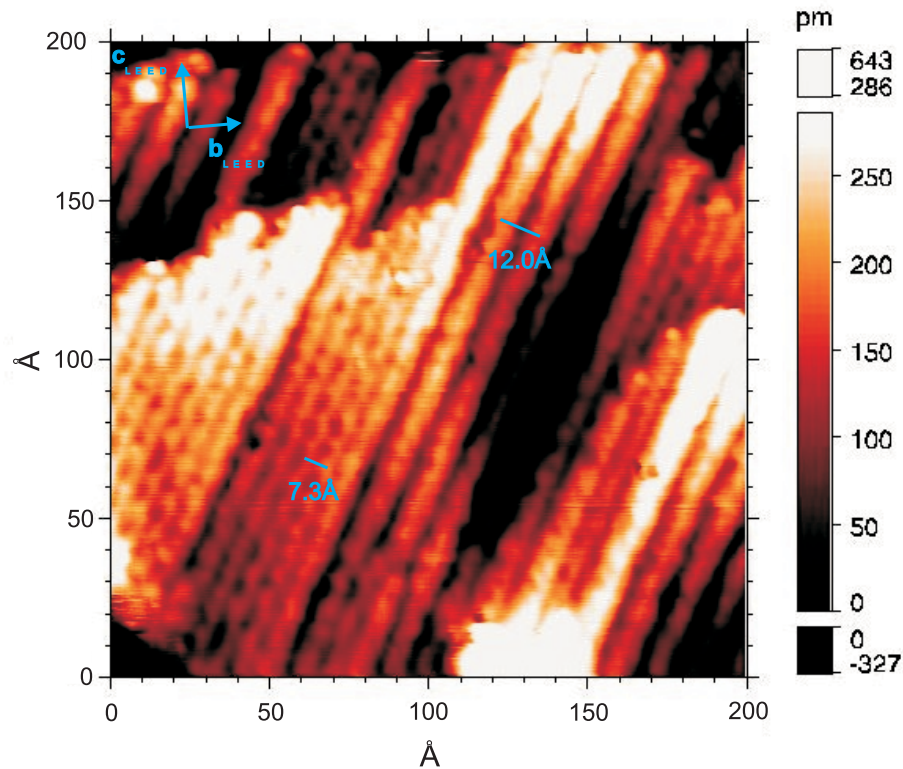


Abbildung 9.3: STM-Aufnahme der durch langes Heizen präparierten $\text{MoO}_2(100)$ (4×1) -Oberfläche: Es ist die für diese Präparationsmethode typische Streifenstruktur zu erkennen. Es finden sich schmale Streifen mit einem Abstand von $7.3 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$ und breite Streifen mit einem Abstand von $12.0 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$. Tunnelparameter: $U = -0.6 \text{ V}$, $I = 0.05 \text{ nA}$

Oberfläche ist es möglich, dass Oberflächenatome abgelöst werden. Die an der kurz geheizten Oberfläche beobachtete schiefwinklige Gitterstruktur konnte durch die Entfernung einzelner Atome erklärt werden. Langes Heizen der Probe begünstigt zusätzlich die Ablösung von Atomen. Dies legt nahe, dass die in **b**-Richtung beobachtete Vergrößerung der Elementarzelle durch eine weitere Ablösung von Oberflächenatomen hervorgerufen wird. Eine Streifenstruktur der entsprechenden Symmetrie ergibt sich zum Beispiel, wenn die Ordnung der Mo-Plätze als Grundstruktur verwendet wird und vollständige in **c**-Richtung verlaufende Molybdänreihen fehlen. Der Abstand der Streifen ist durch die Zahl der fehlenden Mo-Reihen bestimmt. Dieses Szenario ist in Abb. 9.4 dargestellt. Vor der weiteren Diskussion der Oberflächenstruktur soll nochmals betont werden, dass auf Grund der Hybridisierung von Molybdän- und Sauerstoffzuständen die hellen Spots im STM-Bild durch eine Überlagerung beider partieller Zustandsdichten bestimmt sind. Die Interpretation der beobachteten Streifenstruktur mit Hilfe der Ordnung der Mo-Plätze lässt daher nicht den

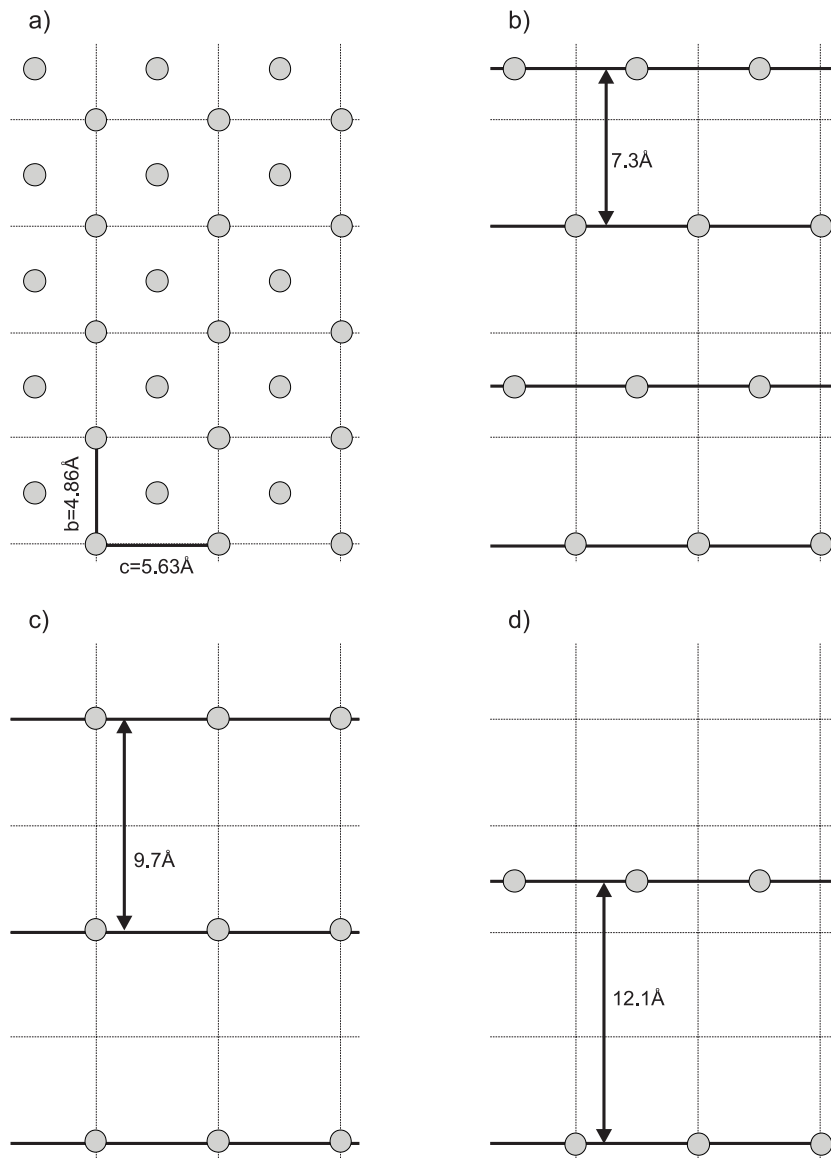


Abbildung 9.4: Modell für die an der lange geheizten $\text{MoO}_2(100)$ (4×1)-Oberfläche beobachtete Streifenstruktur: Die der Volumenstruktur von MoO_2 entsprechende Ordnung der Mo-Plätze der (100)-Oberfläche ist in a) dargestellt. Verbleibt nur jede dritte der in c-Richtung verlaufenden Mo-Reihen auf der Oberfläche, so ergibt sich ein Reihenabstand von 7.3Å (b)). Existiert jede vierte Reihe, so beträgt der Abstand 9.7Å (c)), bei der Existenz jeder fünften Reihe 12.1Å (d)).

Schluss zu, dass ein Mo-Abschluss der Oberfläche vorliegt. Ohne theoretische Behandlung kann über diese Fragen keine Aussage gemacht werden. Die STM-Aufnahmen und ihre Interpretation legen lediglich nahe, dass die Maxima der Zustandsdichte durch die Symmetrie des Mo-Gitters bestimmt sind. Dies sagt nichts darüber aus, durch welche atomare Zustandsdichte oder Überlagerung

atomarer Zustandsdichten die Maxima gebildet werden.

Abb. 9.4 a) zeigt die Ordnung der Mo-Plätze der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Existiert in **b**-Richtung nur jede dritte der in **c**-Richtung verlaufenden Mo-Reihen, so ergibt sich die in Abb. 9.4 b) dargestellte Struktur. Es finden sich in Reihen angeordnete Atome mit einem Reihenabstand von 7.3 \AA . Der Abstand der Spots innerhalb einer Reihe beträgt $c = 5.6 \text{ \AA}$. Die Übereinstimmung mit den in Abb. 9.3 beobachteten schmalen Streifen ist sehr gut. Der Abstand der experimentell vermessenen Streifen beträgt $7.3 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$, was in exakter Übereinstimmung mit dem Modell ist. Auch der Abstand der Spots innerhalb einer Reihe, welcher zu 5 \AA bis 8 \AA abgeschätzt wurde, stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem Modell überein.

Verbleibt nur jede vierte der in **c**-Richtung verlaufenden Mo-Reihen auf der Oberfläche, so liefert das Modell wieder eine Reihenstruktur mit einem Reihenabstand von 9.7 \AA (Abb. 9.4 c)). Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in Abb. 9.2 beobachteten Reihenabstand von $9.9 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ überein. Über den Abstand der Spots innerhalb einer Reihe kann keine Aussage gemacht werden, die Spots werden im Experiment nicht aufgelöst. Diese Gitterstruktur entspricht einer (2×1) -Rekonstruktion der Oberfläche.

Nimmt man an, dass in **b**-Richtung nur die Atome jeder fünften der in **c**-Richtung verlaufenden Mo-Reihen auf der Oberfläche verbleiben, so liefert das Modell eine Reihenstruktur mit Reihenabstand 12.1 \AA (Abb. 9.4 d)). Auch diese Struktur wird nahezu identisch im STM-Experiment beobachtet. Die breiten Streifen in Abb. 9.3 weisen einen Abstand von $12.0 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ auf.

Die mittels LEED beobachtete (4×1) -Rekonstruktion würde einem Reihenabstand von 19.4 \AA entsprechen. Eine entsprechende Streifenstruktur konnte nicht mit dem STM nachgewiesen werden. Die Vergrößerung der Elementarzelle um den Faktor vier in **b**-Richtung kann jedoch unter Berücksichtigung des Höhenprofils in Abb. 9.2 erklärt werden. Es finden sich abwechselnd hohe und niedrige Streifen. Der Abstand von Streifen ähnlicher Höhe beträgt $20.2 \text{ \AA} \pm 1.0 \text{ \AA}$, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem für die (4×1) -Rekonstruktion erwarteten Reihenabstand von 19.4 \AA ist. Die (4×1) -Rekonstruktion wird also möglicherweise dadurch hervorgerufen, dass zum einen nur jede vierte der in **c**-Richtung verlaufenden Mo-Reihen auf der Oberfläche verbleibt. Zum anderen findet eine Änderung z-Position dieser verbliebenen Reihen statt. Eine Variation der Höhe der Reihen kann energetisch günstig sein. Gerade bei polaren Oberflächen findet oft eine Änderung der z-Position von Oberflächenatomen zur Energieabsenkung statt [Noguera 2000].

Mittels LEED konnte die Ausrichtung der Einheitsvektoren **b** und **c** bestimmt werden, die beiden Richtungen sind in Abb. 9.2 und Abb. 9.3 eingezeichnet. Bei der Aufnahme von LEED-Bildern ist jedoch sowohl die Winkeleinstellung der Probe als auch die der Kamera mit einem großen Fehler behaftet. Bei den mittels LEED bestimmten Richtungen von **b** und **c** muss daher von einem

großen Winkelfehler von $\pm 10^\circ$ ausgegangen werden. Die in den STM-Bildern beobachteten Reihen schließen mit der durch LEED bestimmten **c**-Richtung einen Winkel von $27^\circ \pm 15^\circ$ ein. Der Fehler ist hier nochmals vergrößert durch die ungenaue Positionierung der Probe im STM. Nach dem beschriebenen Modell der Streifenbildung sollten die Mo-Reihen in **c**-Richtung verlaufen. In Anbetracht der großen Unsicherheit bei der Winkelbestimmung liegt die beobachtete Ausrichtung der Streifen nur wenig außerhalb des Fehlerbereichs. Das Modell beschreibt daher auch relativ gut die mittels STM beobachtete Ausrichtung der Reihen.

An einer anderen Stelle der $\text{MoO}_2(100)$ (4×1)-Oberfläche wurde mittels STM eine weitere von den bisherigen Aufnahmen abweichende Oberflächenstruktur beobachtet. Ein Ausschnitt der Größe $75 \text{ \AA} \times 75 \text{ \AA}$ ist in Abb. 9.5 dargestellt. Die Oberfläche ist sehr flach und weist keinerlei Kontaminationen auf. Es findet sich eine geordnete Struktur ohne Fehlstellen. Die in der STM-Aufnahme darge-

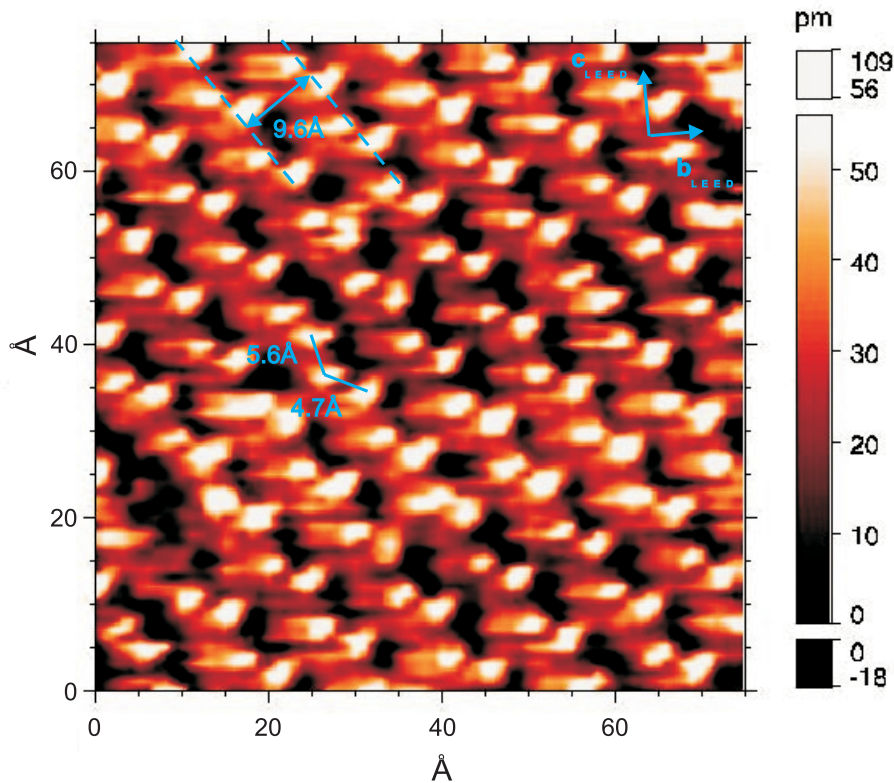


Abbildung 9.5: STM-Aufnahme der durch langes Heizen präparierten MoO_2 (100) (4×1)-Oberfläche: Die Aufnahme ist an einer anderen Stelle der Oberfläche aufgenommen wie Abb. 9.2 und Abb. 9.3 und zeigt eine bisher nicht beobachtete Oberflächenstruktur. Tunnelparameter: $U = -0.6 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$

stellten hellen Spots sind in Zick-Zack-Reihen angeordnet. Der Reihenabstand beträgt $9.6 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$, die einzelnen Spots einer Zick-Zack-Reihe sind abwechselnd $4.7 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$ und $5.6 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Die Reihen schließen einen Winkel von $-35^\circ \pm 15^\circ$ mit der durch LEED bestimmten \mathbf{c} -Achse ein.

Der Reihenabstand von $9.6 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem in Abb. 9.2 beobachteten Streifenabstand von $9.9 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$ überein. Allerdings ist weder die Zick-Zack-Anordnung der Spots innerhalb einer Reihe noch die Ausrichtung der Reihen durch das in Abb. 9.4 dargestellte Modell zu erklären. Es wurde auch keine andere Modifikation der atomaren Ordnung der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche gefunden, welche die Struktur erklären könnte. Es fehlt daher jeglicher Interpretationsansatz für die in Abb. 9.5 dargestellte Ordnung. Für eine weiterführende Diskussion ist eine theoretische Behandlung des Problems unerlässlich.

Nicht alle der mittels STM an der lange geheizten Oberfläche beobachteten Strukturen manifestieren sich auch im LEED-Bild. Das LEED-Bild gibt nur Aufschluss über eine (2×1) - und eine (4×1) -Rekonstruktion. Es scheint, dass die weiteren beobachteten Oberflächenstrukturen nur auf einem kleinen Teil der Oberfläche existieren. Mittels STM konnten allein von der in Abb. 9.2 dargestellten Reihenstruktur große geordnete Bereiche beobachtet werden. Diese entspricht der (2×1) - bzw. der (4×1) -Rekonstruktion.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das in Abb. 9.4 veranschaulichte Modell die meisten der mittels STM an der $\text{MoO}_2(100)$ (4×1) -Oberfläche beobachteten Strukturen sehr gut beschreibt. Demnach entsprechen die verschiedenen Ordnungen einer mit zunehmender Heizdauer abnehmenden Dichte von Oberflächenatomen, hervorgerufen durch sukzessive Ablösung von Atomen. Für ein detaillierteres Verständnis des Oberflächenabschlusses, insbesondere der in Abb. 9.5 beobachteten Struktur, ist eine theoretische Behandlung erforderlich.

9.2 Heizen der $\text{MoO}_2(100)$ (4×1) -Oberfläche unter Sauerstoff

Die durch langes Heizen erzeugte (4×1) -Rekonstruktion der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche kann beispielsweise durch die Ablösung von Sauerstoffatomen aus der Oberflächenschicht bedingt sein. Es ist daher denkbar, die Rekonstruktion durch ein hohes Angebot von Sauerstoff beim Heizen rückgängig zu machen. Um diese Annahme zu prüfen, wird die rekonstruierte Oberfläche unter einem Sauerstoffpartialdruck von bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bei Temperaturen im Bereich $400^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$ geheizt.

Es finden sich keinerlei Änderungen bezüglich der in Kap. 9.1 beschriebenen Oberflächenstruktur. Bei Untersuchung mittels LEED findet sich weiterhin die

(4×1) -Rekonstruktion mit sehr deutlich ausgeprägten Reflexen. Die STM-Bilder zeigen die schon beobachtete Streifenstruktur. Sie weisen eine leicht geringere Qualität auf als die Aufnahmen der ohne Sauerstoff geheizten Oberfläche. Heizen unter Sauerstoffatmosphäre ist daher nicht geeignet, um die $\text{MoO}_2(100)$ (4×1) -Oberfläche in ihren unrekonstruierten Zustand zurück zu versetzen. Dies deutet darauf hin, dass die (4×1) -Rekonstruktion nicht durch eine Ablösung von Sauerstoffatomen hervorgerufen wird.

9.3 Kurzes Sputtern der (4×1) -Rekonstruktion - Rückkehr zur unrekonstruierten Oberfläche

Eine weitere denkbare Möglichkeit zur Beeinflussung der durch langes Heizen erzeugten (4×1) -Rekonstruktion der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche besteht im Sputtern der Oberfläche. Die Oberfläche wird für etwa fünf Minuten mit Argon-Ionen einer Energie von $E \approx 3 \text{ keV}$ in streifendem Einfall beschossen. Dem folgt ein zehnmütiges Heizen der Probe bei etwa 700°C zur Rekristallisation der Oberfläche.

9.3.1 LEED

Abb. 9.6 zeigt das LEED-Bild einer kurz gesputterten und anschließend ausgeheizten $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Die Einfallenergie der Elektronen betrug 70 eV . Die Reflexe sind in einer rechteckigen Gitterstruktur angeordnet, die reziproke Elementarzelle ist eingezeichnet. Die quantitative Auswertung des LEED-Bildes (siehe Kap. 4.1) ergibt die Gitterkonstanten $b_{\text{LEED } (1 \times 1)} = 5.1 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ und $c_{\text{LEED } (1 \times 1)} = 5.8 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$. Die Fehler ergeben sich aus der mittleren Abweichung der Werte bei mehreren Messungen und einer gewissen Unsicherheit der experimentellen Parameter. Die Gitterkonstanten sind in sehr guter Übereinstimmung sowohl mit den mittels LEED bestimmten Gitterkonstanten der kurz geheizten Oberfläche (siehe Kap. 8.1.1) als auch mit den auf Grund der Gitterstruktur von MoO_2 erwarteten Gitterkonstanten. Diese betragen $b = 4.86 \text{ \AA}$ und $c = 5.63 \text{ \AA}$. Das LEED-Bild entspricht der Symmetrie der unrekonstruierten $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche.

Zwischen den deutlich ausgeprägten (1×1) -Reflexen sind in **b**-Richtung sehr verwaschene lichtschwache Streifen zu beobachten. Es scheint sich hier um Reste der vorherigen (4×1) -Rekonstruktion zu handeln. Auf der Oberfläche scheinen auch in **b**-Richtung vergrößerte Elementarzellen zu existieren. Die Streifenstruktur zeigt, dass eine kontinuierliche Größenverteilung der Gitterkonstanten in **b**-Richtung existiert. Da der Effekt im LEED-Bild sehr schwach ist, scheint nur ein geringer Anteil der Oberfläche betroffen zu sein.

Die nach dem Sputtern beobachteten (1×1) -Reflexe sind zwar deutlich ausgeprägt, allerdings sind sie lichtschwächer als die (1×1) -Reflexe der kurz geheizten Oberfläche. Eine mögliche Ursache für die Abschwächung kann eine

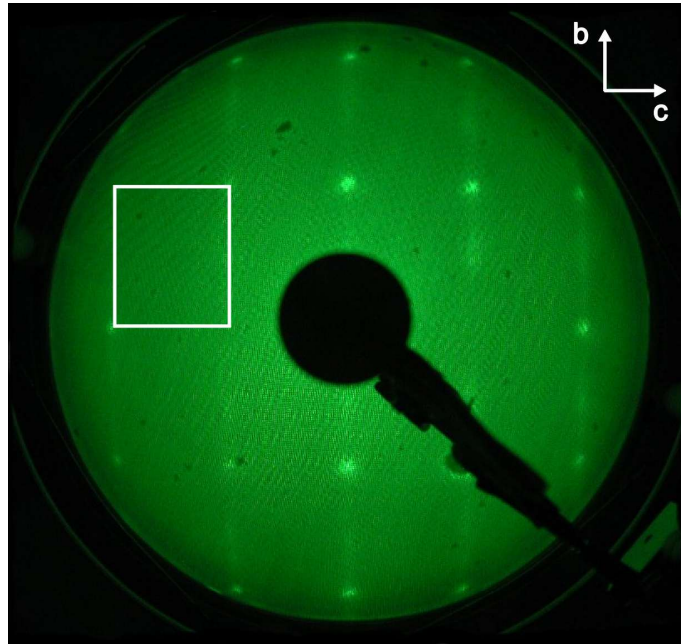


Abbildung 9.6: LEED-Pattern der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche, das nach kurzem Sputtern und anschließendem Ausheizen aufgenommen wurde: Es findet sich eine nahezu unrekonstruierte Oberfläche, von der (4×1) -Rekonstruktion sind nur ganz schwache Streifen zwischen den deutlich ausgeprägten (1×1) -Reflexen verblieben. Die reziproke Elementarzelle ist eingezeichnet. $E = 70 \text{ eV}$

durch das Sputtern verursachte starke Störungen der obersten Atomlagen sein. Hierauf wird im Rahmen der STM-Untersuchung der gesputterten Oberfläche in Kap. 9.3.2 genauer eingegangen.

9.3.2 STM

Abb. 9.7 zeigt einen mittels STM aufgenommenen $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ großen Ausschnitt der kurz gesputterten und anschließend ausgeheizten $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Die Oberfläche hat vor dem Sputtern eine (4×1) -Rekonstruktion aufgewiesen, hervorgerufen durch sehr langes Heizen.

Die Oberfläche ist sehr flach, die maximale Höhenvariation beträgt 1.8 \AA . Es sind kaum Kontaminationen zu erkennen. Es finden sich in Reihen angeordnete Spots atomarer Größe, unterbrochen jedoch von vielen Fehlstellen, Vertiefungen und ungeordneten Strukturen. Die Reihen verlaufen mehrheitlich in einem Abstand von $6.9 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$. Innerhalb der Reihen weisen die Spots einen Abstand von $5.2 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$ zueinander auf. Teilweise finden sich aber auch deutlich größere oder kleinere Abstände sowohl der Spots innerhalb einer Reihe als auch der Reihen selbst. Auf Grund dieser Abstandsvariationen ist keine eindeutige Elementarzelle

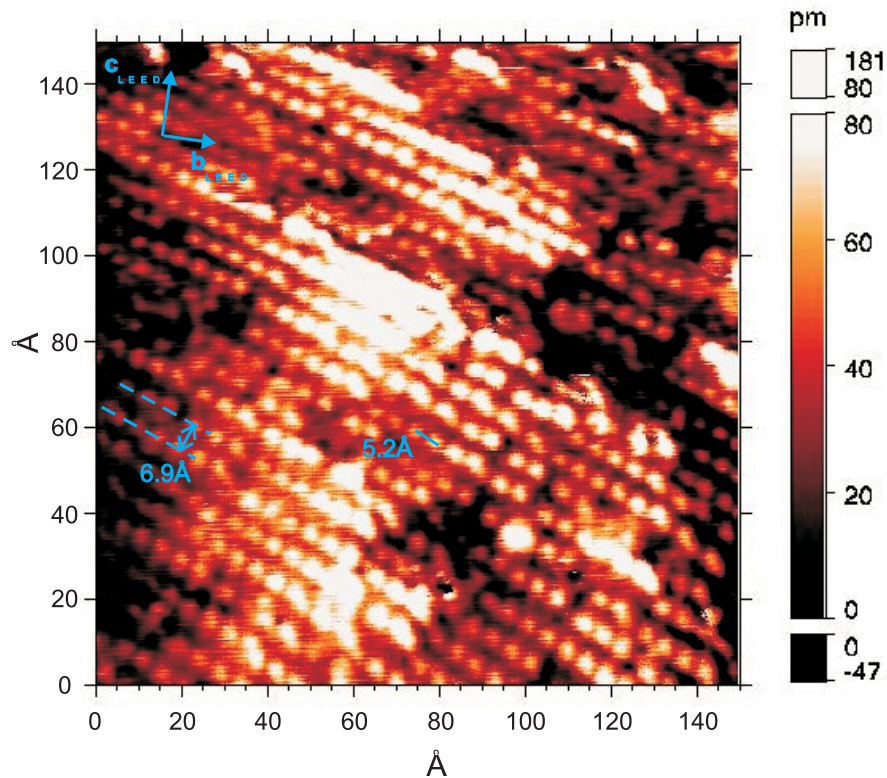


Abbildung 9.7: STM-Aufnahme einer durch kurzes Sputtern präparierten $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche: Vor dem Sputtern war die Oberfläche in einer (4×1) -Symmetrie rekonstruiert. Die Aufnahme zeigt einzeln aufgelöste helle Spots, die in Reihen angeordnet sind. Die Oberfläche ist stark gestört. Tunnelparameter: $U = -0.6 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$

auszumachen. Gitterkonstanten und Winkel variieren im gesamten, mittels STM dargestellten Bereich. Die Ausrichtung der Reihen weist einen Winkel von $31^\circ \pm 15^\circ$ zu der durch LEED bestimmten **b**-Richtung auf. Die angegebenen Fehler der STM-Messungen sind statistischer Natur. Der große Winkelfehler ist bedingt durch eine sehr ungenaue Orientierung der Probe bei LEED und STM. Sieht man von den vielen Fehlstellen und der dadurch bedingten Variation der Abstände ab, so ähnelt die beobachtete Struktur der an der kurz geheizten Oberfläche beobachteten Ordnung (siehe Abb. 8.6). Beide Strukturen weisen einzeln aufgelöste, nahezu kreisförmige Spots atomarer Größe auf, welche in einem schiefwinkligen Gitter angeordnet sind. Die mittels STM an der kurz geheizten Oberfläche bestimmten Gitterkonstanten von $4.9 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$ und $6.5 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$ stimmen im Rahmen des Fehlers mit dem in Abb. 9.7 beobachteten Abstand der Spots innerhalb einer Reihe und dem Abstand der Reihen überein. Auch die Orientierung der Reihen fügt sich grob in diese Interpretation ein. In Richtung der Reihen findet sich die kleinere Gitterkonstante von $5.2 \text{ Å} \pm 0.3 \text{ Å}$, welche nach dem in Abb. 8.7 dargestellten Modell für die kurz geheizte Oberfläche

einen Winkel von 3.5° mit der **b**-Richtung einschließen sollte. Es findet sich also eine Abweichung von $27.5^\circ \pm 15^\circ$ zwischen Experiment und Modell. Dies liegt in Anbetracht der großen Unsicherheit bei der Winkelbestimmung nur wenig außerhalb der Fehlerbereiche.

Es scheint, als ob der Sputterprozess die für die (4×1) -Rekonstruktion charakteristische Streifenstruktur umwandelt in das an der kurz geheizten Oberfläche beobachtete, schiefwinklige Gitter einzelner Spots. Jedoch verdeutlichen die vielen Fehlstellen in Abb. 9.7 die starke Beschädigung der Oberfläche durch den Ionenbeschuss, welche nicht vollständig durch das Ausheizen beseitigt werden kann.

Die gesputterte Oberfläche weist im LEED-Pattern keine Rekonstruktion auf. Wie in Kap. 9.3.1 diskutiert deutet aber die dort beobachtete abgeschwächte Intensität der LEED-Reflexe auf eine gestörte Oberfläche hin. Wahrscheinlich weisen ganz wenige der obersten Atomlagen die mittels STM beobachtete, stark gestörte, schiefwinklige Struktur auf. Auf Grund der starken Störung tragen diese nicht zu den LEED-Reflexen bei. Die LEED-Reflexe werden durch die folgenden, tiefer liegenden Lagen mit Volumenstruktur erzeugt (siehe Kap. 8.2.1). Sie sind auf Grund der dazwischen liegenden gestörten Lagen aber abgeschwächt.

9.4 Langes Sputtern - Die (2×1) -Rekonstruktion

Im folgenden Kapitel sollen die Auswirkungen von langem Sputtern auf die in Kap. 9.3 diskutierte kurz gesputterte $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche untersucht werden. Die Oberfläche wird für mehr als 15 Minuten mit Argon-Ionen einer Energie von $E \approx 5 \text{ keV}$ in streifendem Einfall beschossen. Anschließend erfolgt ein zehnmütiges Heizen *in situ* auf 750°C um Defekte der Oberfläche auszuheilen.

9.4.1 LEED

Abb. 9.8 zeigt das LEED-Bild einer mehr als 15 Minuten gesputterten und anschließend ausgeheizten $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche. Die Einfallenergie der Elektronen betrug 70 eV .

Wie schon bei allen anderen bisher diskutierten LEED-Bildern der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche findet sich auch hier eine rechteckige Gitterstruktur, deren Elementarzelle in Abb. 9.8 eingezeichnet ist. Die Gitterkonstanten ergeben sich zu $b_{\text{LEED } (2 \times 1)} = 9.9 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ und $c_{\text{LEED } (2 \times 1)} = 5.3 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ (siehe Kap. 4.1). Die angegebenen Fehler sind durch die mittlere Abweichung der Werte bei mehreren Messungen und eine gewisse Unsicherheit der experimentellen Parameter bestimmt.

Die Gitterkonstante $b_{\text{LEED } (2 \times 1)}$ ist fast exakt um den Faktor zwei größer als der auf Grund der Kristallstruktur von MoO_2 erwartete Wert von $b = 4.86 \text{ \AA}$ und der

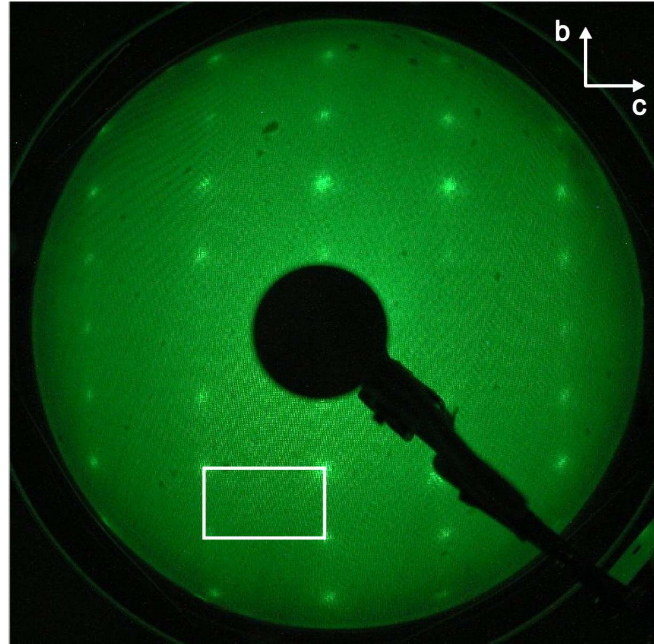


Abbildung 9.8: LEED-Pattern der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche, welches nach der Präparation durch langes Sputtern und anschließendes Ausheizen aufgenommen wurde: Es findet sich eine (2×1) -Rekonstruktion der Oberfläche. Die reziproke Elementarzelle ist markiert. $E = 70 \text{ eV}$

an der kurz geheizten Oberfläche mittels LEED bestimmte Wert von $b_{LEED} = 5.0 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante in **b**-Richtung hat sich also verdoppelt.

$c_{LEED (2 \times 1)} = 5.3 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ stimmt im Rahmen des Fehlers mit $c = 5.63 \text{ \AA}$ und $c_{LEED} = 5.9 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ überein. In **c**-Richtung ist keine Veränderung der Elementarzelle durch das lange Sputtern zu beobachten.

Die Verdopplung der Elementarzelle in **b**-Richtung und die unveränderte Gitterkonstante in **c**-Richtung lassen auf eine (2×1) -Rekonstruktion der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche bei langem Sputtern schließen.

9.5 Übergang zwischen den verschiedenen Rekonstruktionen

Die an der $\text{MoO}_2 (100)$ -Oberfläche beobachteten (1×1) -, (2×1) - und (4×1) -Rekonstruktionen konnten vielfach reproduziert werden. Ein und die selbe Kristalloberfläche kann sämtliche Rekonstruktionen annehmen, eine reversible Umwandlungen der Oberflächenmodifikationen ineinander ist möglich. Die Präparation durch spezifische Heiz- und Sputterzyklen entscheidet über die Ordnung der Kristalloberfläche.

Startet man von der unrekonstruierten Oberfläche, so kann einerseits durch lan-

ges Heizen eine (4×1) -Rekonstruktion erzeugt werden. Andererseits ist durch langes Sputtern auch eine Verdopplung der Elementarzelle in **b**-Richtung zu erreichen. Die Ordnung der Oberfläche geht dann in eine (2×1) -Rekonstruktion über.

Existiert eine durch langes Heizen erzeugte (4×1) -Rekonstruktion, so kann diese durch kurzes Sputtern entfernt und eine nahezu unrekonstruierte MoO₂(100) (1×1) -Oberfläche erzeugt werden. Langes Sputtern der (4×1) -Rekonstruktion hingegen führt zu einer (2×1) -Rekonstruktion der Oberfläche. Die durch langes Sputtern erzeugte (2×1) -Rekonstruktion ist die stabilste Modifikation der MoO₂(100)-Oberfläche. Sie kann allein durch mehrstündiges Heizen in eine (4×1) -Rekonstruktion umgewandelt werden.

9.6 Elektronische Eigenschaften der rekonstruierten MoO₂(100)-Oberflächen

9.6.1 UPS

Mittels Photoemissionsspektroskopie erfolgt die Untersuchung der besetzten Zustände der unterschiedlichen Modifikationen der MoO₂(100)-Oberfläche. Abb. 9.9 zeigt die UPS-Spektren der kurz geheizten unrekonstruierten Oberfläche, der lange geheizten Oberfläche mit (4×1) -Rekonstruktion und der kurz gesputterten Oberfläche mit (1×1) -Rekonstruktion. Das UPS-Spektrum der lange gesputterten Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion wird nicht gezeigt. Es stimmt nahezu exakt mit dem der kurz gesputterten Oberfläche überein.

Die drei Spektren unterscheiden sich deutlich. Peak A, lokalisiert bei $|E_B| \approx 0.1 \text{ eV}$, existiert nur in den Spektren der kurz geheizten, unrekonstruierten Oberfläche. Dieser Peak zeigt bei ARUPS-Messungen eine starke Winkelabhängigkeit und erzeugt die elektronenartige Fermifläche (siehe Kap. 8.5 und Kap. 8.6). Die lange geheizte Oberfläche mit (4×1) -Rekonstruktion und die kurz gesputterte, unrekonstruierte Oberfläche weisen zwar beide eine Fermikante auf. Es findet sich jedoch kein Peak in diesem Energiebereich. Peak A scheint empfindlich auf Modifikationen der Oberfläche zu reagieren.

Auch die Intensität von Peak D mit $|E_B| \approx 2.7 \text{ eV}$, der bei den am Synchrotron durchgeführten ARUPS-Messungen eine starke Dispersion zeigte, variiert deutlich in Abhängigkeit von der Oberflächenpräparation. Der Peak ist sehr deutlich ausgeprägt bei der kurz geheizten, unrekonstruierten Oberfläche. Langes Heizen schwächt die Intensität in diesem Energiebereich sehr stark ab, es ist nur noch eine Schulter zu beobachten. Durch kurzes Sputtern nimmt die Intensität der Struktur zwar wieder zu. Jedoch ist sie deutlich schwächer als an der nur kurz geheizten Oberfläche.

Der breite Peak in Bereich $|E_B| \approx 1.5 \text{ eV}$ (Peak C) ist bei der kurz geheizten, unrekonstruierten Oberfläche am schwächsten ausgeprägt. Er nimmt bei langem

Heizen leicht an Intensität zu, bei kurzem Sputtern der Oberfläche steigt seine Intensität stark an.

Die (4×1) -Rekonstruktion der lange geheizten Oberfläche konnte mittels LEED beobachtet werden. Die Oberfläche muss daher großflächig geordnet sein. Das lange Heizen führt zu einer starken Abschwächung von Peak A und D. Es ist möglich, dass die (4×1) -Rekonstruktion nicht nur die oberste Atomlage betrifft, sondern dass auch tiefer liegende Schichten von der Volumenstruktur abweichen. Je dicker die von der Rekonstruktion beeinflusste Schicht ist, desto geringer wird die Intensität der PES-Peaks, die durch die darunter liegende Volumenstruktur erzeugt werden. Die Intensitätsabnahme von Peak A und D der rekonstruierten Oberfläche kann durch diesen Effekt verursacht sein.

Im Bereich von Peak B findet sich im Spektrum der Oberfläche mit (4×1) -Rekonstruktion eine leichte Zunahme der spektralen Intensität. Durch die Rekonstruktion bedingte Oberflächenzustände können die Ursache sein. Ihre spektrale Intensität überlagert das restliche Spektrum und führt damit zur Intensitätszunahme mancher Strukturen.

Die kurz gesputterte $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche zeigt zwar wie die kurz geheizte Oberfläche ein LEED-Bild mit (1×1) -Symmetrie, die (1×1) -Reflexe der

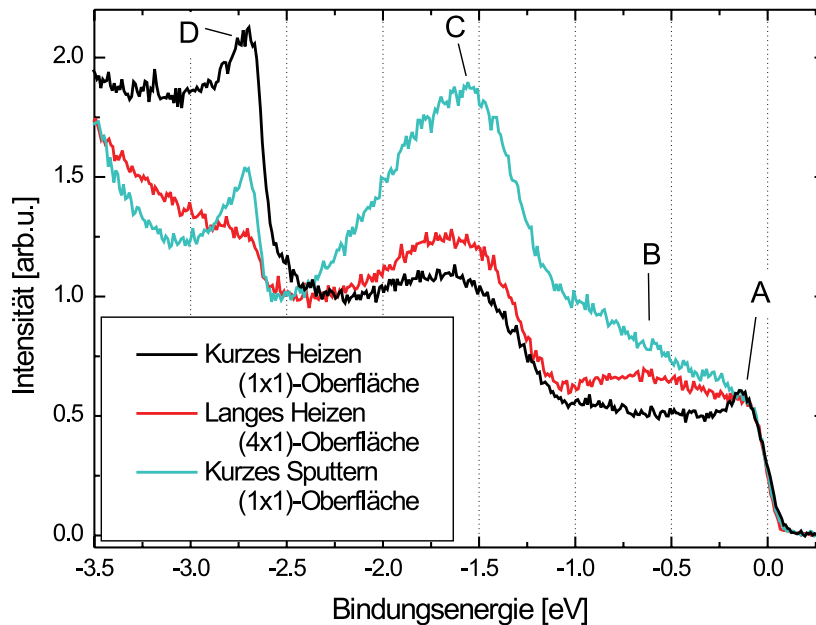


Abbildung 9.9: UPS-Spektren der kurz geheizten, unrekonstruierten Oberfläche, der lange geheizten Oberfläche mit (4×1) -Rekonstruktion und der kurz gesputterten, unrekonstruierten Oberfläche

gesputterten Oberfläche sind jedoch lichtschwächer als die der kurz geheizten Oberfläche. Wie mittels STM nachgewiesen (siehe Kap. 9.3.2) verursacht das Sputtern starke Störungen der obersten Atomlagen. Diese gestörten Lagen tragen nicht mehr zu den LEED-Reflexen und den PES-Peaks bei. Sie sorgen lediglich für einen höheren Untergrund. Je dicker die gestörte Schicht, desto geringer wird die Intensität der durch die darunter liegende Volumenstruktur erzeugten LEED-Reflexe und PES-Peaks. Die Abnahme der Intensitäten von Peak A und D nach kurzem Sputtern scheint durch diesen Effekt bedingt. Die Zunahme der Intensität im Bereich von Peak B und Peak C nach kurzem Sputtern kann wieder durch die Erzeugung von Oberflächenzuständen erklärt werden. Auf Grund der stark gestörten Oberfläche sind die entsprechenden PES-Strukturen wahrscheinlich sehr breit und beeinflussen daher einen relativ großen Energiebereich.

Die in Kap. 8.6 vermessene Fermifläche und die in Kap. 8.7 untersuchte Banddispersion in ausgewählte Hochsymmetrierichtungen werden hauptsächlich durch Peak A und Peak D bestimmt. Es zeigt sich, dass vor allem diese Peaks, welche Informationen über die Volumeneigenschaften des Kristalls geben, stark von der Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst sind. Durch langes Heizen oder langes Sputtern der Oberfläche werden die Intensitäten deutlich herabgesetzt oder verschwinden ganz. Zur Vermessung von Volumeneigenschaften mittels oberflächen-sensitiver Methoden wie der Photoemission scheint daher eine unrekonstruierte, möglichst defektfreie Oberfläche unerlässlich. Die Ergebnisse unterstreichen die enorme Wichtigkeit einer genauen Oberflächencharakterisierung der mittels Photoemission untersuchten Proben.

9.6.2 VLEED

Die unbesetzten Zustände der $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche werden mittels VLEED charakterisiert. Abb. 9.10 zeigt die VLEED-Spektren einer unrekonstruierten Oberfläche, einer Oberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion und einer Oberfläche mit (4×1) -Rekonstruktion.

Das VLEED-Spektrum der unrekonstruierten Oberfläche wurde schon in Kap. 8.3 diskutiert. Ihm sehr ähnlich ist das Spektrum der durch langes Heizen präparierten (4×1) -Oberfläche. Alle an diesen beiden Kurven beobachteten Strukturen in dT/dE liegen im Rahmen des Fehlers bei den selben Energien, sie variieren lediglich in ihrer Intensität. Die Transmission dieser beiden Oberflächenmodifikationen scheint von den selben *coupling bands* dominiert zu sein.

Eine Änderung von dT/dE findet sich bei der Vermessung der (2×1) -Oberfläche. Hier sind einige der Strukturen energetisch verschoben im Vergleich zum dT/dE -Spektrum der unrekonstruierten Oberfläche. So liegt zum Beispiel das niederenergetischste Maximum der unrekonstruierten Oberfläche bei $E = 9.1 \text{ eV}$, das der (2×1) -Oberfläche um 1 eV höher bei $E = 10.1 \text{ eV}$. Im Bereich von $E = 11.2 \text{ eV}$

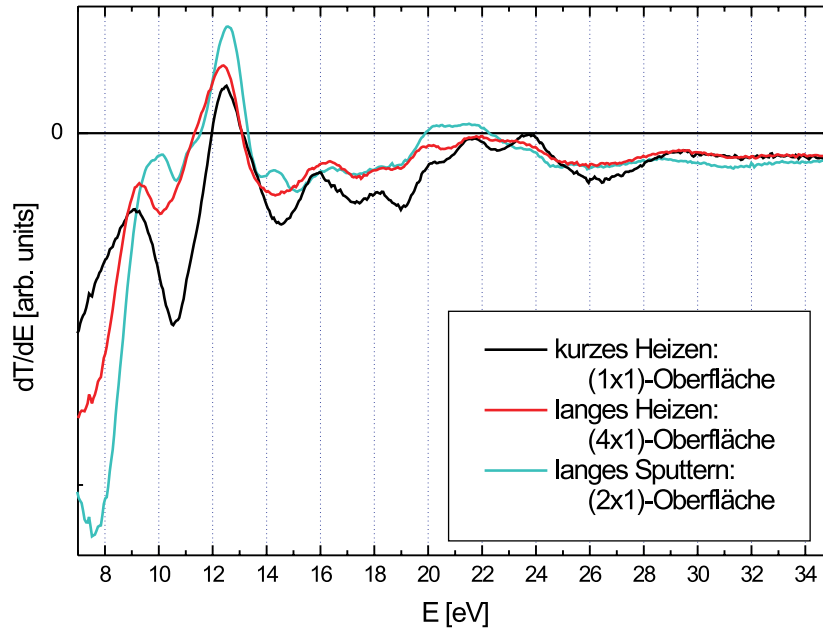


Abbildung 9.10: dT/dE -Spektren der kurz geheizten, unrekonstruierten Oberfläche, der lange geheizten (4×1) -Oberfläche und der lange gesputterten (2×1) -Oberfläche

findet sich im dT/dE -Spektrum der (2×1) -Oberfläche eine Schulter, welche die Spektren der anderen beiden Oberflächenmodifikationen nicht aufweisen. Ein weiterer, sehr deutlich ausgeprägter Peak im dT/dE -Spektrum der (2×1) -Oberfläche findet sich bei $E = 14.3 \text{ eV}$. Die Spektren der (1×1) - und der (4×1) -Oberfläche weisen in diesem Energiebereich ein Minimum in dT/dE auf. Die restlichen Strukturen der dT/dE -Spektren der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen stimmen im Rahmen des Fehlers energetisch überein, sie weisen lediglich Unterschiede in ihrer Intensität auf.

Auf Grund der Unterschiede in dT/dE scheinen die Endzustände der (2×1) -Oberfläche von anderen *coupling bands* dominiert wie die der (1×1) - oder der (4×1) -Oberfläche. Genauere Aussagen zum Verlauf der Endzustandsbänder der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen sind nicht möglich. Es wurden keine Bandstrukturrechnungen durchgeführt, um den Verlauf der *coupling bands* im Bereich zwischen den durch VLEED vermessenen kritischen Punkten zu bestimmen.

Die für die Endzustände charakteristischen VLEED-Spektren zeigen den großen Einfluss der Oberflächenordnung auf die *coupling bands*. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der UPS-Messungen stimmt das Spektrum der (4×1) -Rekonstruktion mit dem der unrekonstruierten Oberfläche nahezu überein. Dieses Ergebnis überrascht, da auf Grund der deutlichen (4×1) -Rekonstruktion im LEED-Pattern die Oberfläche großflächig modifiziert sein muss. Die Endzustände scheinen dennoch

nur wenig von dieser (4×1) -Rekonstruktion bestimmt zu sein. Erst beim Auftreten der (2×1) -Rekonstruktion zeigen sich Änderungen in dT/dE . Die durch das Sputtern hervorgerufene starke Störung dieser Oberflächenmodifikation scheint die Endzustände zu beeinflussen.

9.7 Diskussion

Die Untersuchung verschiedener Präparationsmethoden für die $\text{MoO}_2(100)$ -Oberfläche liefert unterschiedliche Oberflächenmodifikationen, abhängig von der jeweiligen Behandlung der Oberfläche. Es zeigt sich eine starke Anfälligkeit der Oberfläche für Rekonstruktionen. Mittels LEED wird eine unrekonstruierte, der Volumenstruktur entsprechende Oberfläche, eine (2×1) -Rekonstruktion und eine (4×1) -Rekonstruktion beobachtet. Die atomare Ordnung der verschiedenen Oberflächenabschlüsse wurde mittels STM untersucht und ein Modell zur Entstehung der Rekonstruktionen entwickelt. Das Modell beschreibt sehr gut die mittels STM beobachteten Oberflächenstrukturen. Die Vermessung der elektronischen Eigenschaften mittels UPS und VLEED zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Spektren vom jeweiligen Oberflächenabschluss. Nur die $\text{MoO}_2(100)$ (1×1) -Oberfläche spiegelt die Volumeneigenschaften des Kristalls wieder. Die Bestimmung von Volumeneigenschaften wie dem Fermikörper oder der Banddispersion mittels PES und VLEED ist daher nur nach sorgfältiger Charakterisierung der Oberfläche möglich.

Die Ergebnisse unterstreichen die herausragende Bedeutung einer sorgfältigen Oberflächencharakterisierung für die Reproduzierbarkeit und Interpretation von oberflächensensitiven Messungen wie Photoemissionsspektroskopie oder VLEED. Dies gilt insbesondere, da MoO_2 ein im Vergleich zu anderen Oxiden einfaches System ohne Phasenübergänge und Strukturänderungen darstellt. Nachdem schon an diesem vermeintlich einfachen Material die beschriebenen komplexen Oberflächenmodifikationen auftreten, wird die Notwendigkeit einer verbesserten Oberflächenpräparation und -charakterisierung bei allen Oxiden deutlich.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit stellt eine ausführliche Untersuchung der elektronischen Struktur und der Oberflächeneigenschaften des Übergangsmetalloxids MoO_2 vor. Bandstruktur und Fermifläche wurden mittels winkelaufgelöster Photoemission und VLEED vermessen, die Charakterisierung der Oberflächenstruktur erfolgte mittels STM und LEED.

Durch gezieltes Heizen konnte eine atomar geordnete Oberfläche präpariert werden, welche die Symmetrie des Volumens aufweist. An dieser wohldefinierten Oberfläche wurde eine umfangreiche Vermessung der elektronischen Struktur durchgeführt.

Die Photoemissionsspektren weisen deutlich ausgeprägte Peakstrukturen auf, die in Abhängigkeit von Emissionswinkel und Photonenenergie eine starke Dispersion zeigen. Die Banddispersion in eine ausgewählte Hochsymmetrierichtung konnte vermessen werden. VLEED-Messungen liefern wichtige Informationen über die kritischen Punkte der unbesetzten Bänder. Es findet sich eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Bandstruktur und den existierenden LDA-Rechnungen.

Mittels ARUPS konnten darüber hinaus Fermiflächenmessungen an MoO_2 durchgeführt werden. Verschiedene Schnitte durch den Fermikörper wurden vermessen. Es findet sich eine qualitativ gute Übereinstimmung der mittels ARUPS bestimmten Fermiflächen mit den LDA-Rechnungen und den makroskopischen Messungen. Die quantitative Analyse zeigt Abweichungen zwischen der Theorie und den experimentellen Ergebnissen. Diese können durch eine Streckung des Fermikörpers in \mathbf{a} -Richtung und eine Stauchung senkrecht zu \mathbf{a} erklärt werden. Diese Unterschiede des experimentell bestimmten Fermikörpers zu den Ergebnissen der LDA-Rechnungen deuten darauf hin, dass im System MoO_2 auch Wechselwirkungen von Bedeutung sind, die in der LDA nicht berücksichtigt werden. In Frage kommen hier zum Beispiel Korrelationseffekte.

Es konnte gezeigt werden, dass die Präparation der Oberfläche entscheidend für deren Struktur ist. In Abhängigkeit von der Präparationsmethode finden sich unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen. Die atomare Ordnung und die elektronische Struktur der verschiedenen Rekonstruktionen wurde intensiv untersucht. Nur die unrekonstruierte Oberfläche spiegelt in PES die Volumeneigenschaften des Materials wieder.

Die Ergebnisse unterstreichen die herausragende Bedeutung einer sorgfältigen Oberflächencharakterisierung für die Interpretation und Reproduzierbarkeit von oberflächensensitiven Messungen wie ARUPS. An einer wohldefinierten Oberfläche, welche die Struktur des Volumens aufweist, ist die Vermessung von Volumeneigenschaften des Materials wie der Banddispersion oder der Fermifläche mittels ARUPS möglich. Die Photoemissionsspektroskopie hat in diesem Falle enorme Möglichkeiten und viele Vorteile gegenüber anderen Messmethoden. Eine rekonstruierte oder gestörte Oberfläche hingegen weist bei ARUPS-Messungen nicht mehr die Volumeneigenschaften des Materials auf. Diese Ergebnisse geben Hoffnung, Inkonsistenzen in den PES-Ergebnissen an anderen Übergangsmetalloxiden durch eine genaue Oberflächencharakterisierung klären zu können. Beispielsweise könnten die an VO_2 beobachteten breiten PES-Strukturen durch eine rauhe oder stark gestörte Oberfläche bedingt sein. Die Oberfläche von VO_2 wurde bisher nur mittels LEED charakterisiert. STM-Messungen wurden nicht durchgeführt. Die atomare Ordnung der Oberfläche und ihre Defektdichte sind daher unbekannt. Die Ergebnisse am MoO_2 zeigen, dass erst mit genauer Kenntnis der Oberflächenstruktur eine Bewertung von PES-Ergebnissen möglich ist.

A Anhang

A.1 Orientierung der Mo 4d-Orbitale

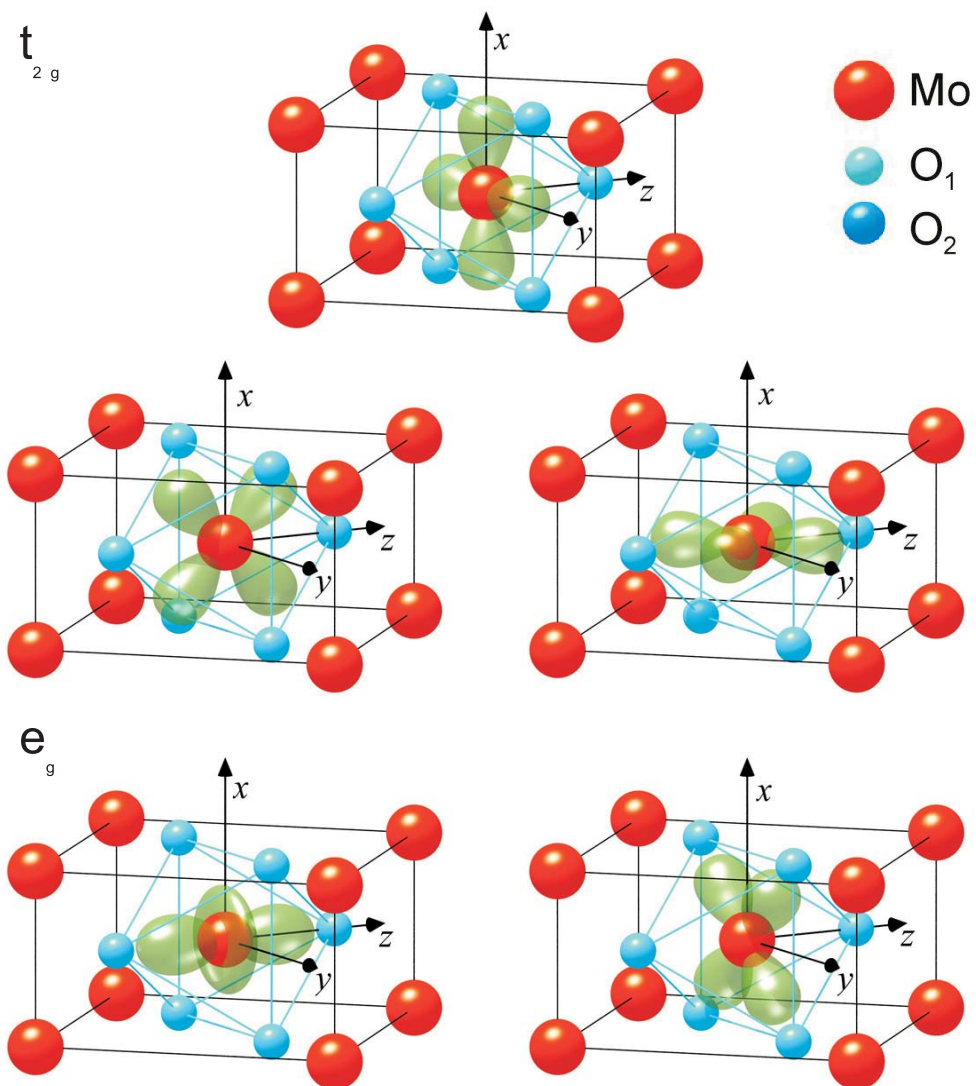


Abbildung A.1: Winkelanteil der d-Orbitale: Obere Reihe: $d_{x^2-y^2}$, mittlere Reihe: d_{xz} und d_{yz} , untere Reihe: $d_{3z^2-r^2}$ und d_{xy}

Literaturverzeichnis

- [Ashcroft 1976] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing (1976).
- [Bai 1992] C. Bai, Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications, Springer Verlag (1992).
- [Bardeen 1960] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1960).
- [Beatham 1979] N. Beatham und A. F. Orchard, J. El. Spect. Rel. Phen. **16**, 77 (1979).
- [Binnig 1982] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [Bonnell 1993] D. A. Bonnell, Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications, VCH Verlagsgesellschaft (1993).
- [Brandt 1967] B. G. Brandt und A. C. Skapski, Acta Chem. Scand. **21**, 661 (1967).
- [Cardona 1978] M. Cardona und L. Ley, Photoemission in Solids I: General Principles, Springer-Verlag (1978).
- [Cardona 1979] M. Cardona und L. Ley, Photoemission in Solids II: Case Studies, Springer-Verlag, (1979).
- [Chase 1978] L. L. Chase, Phys. Rev. B **10**, 2226 (1974) und
M. A. K. L. Dissanayake und L. L. Chase, Phys. Rev. B **18**, 6872 (1978).
- [Chen 1993] C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford University Press (1993).
- [Chiaia 1995] G. Chiaia, M. Qvarford, I. Lindau, S. Söderholm, U. O. Karlsson, S. A. Flodström, L. Leonyuk, A. Nilsson und N. Mårtensson, Phys. Rev. B **51**, 1213 (1995).
- [Czekaj 2003a] I. Czekaj, K. Hermann und M. Witko, Surf. Sci. **525**, 33 (2003).

- [Czekaj 2003b] I. Czekaj, M. Witko und K. Hermann, Surf. Sci. **525**, 46 (2003).
- [Damascelli 2003] A. Damascelli, cond.mat/0307085 (2003).
- [Davis 1986] L. C. Davis, J. Appl. Phys. **59**, R25 (1986).
- [Einstein 1905] A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 132 (1905).
- [Eyert 1998] V. Eyert, Octahedral Deformations and Metal-Insulator Transition in Transition Metal Chalcogenides, Habilitationsschrift, Universität Augsburg, 1998.
- [Eyert 2000] V. Eyert, R. Horny, K.-H. Höck und S. Horn, J. Phys.: Condens. Mat. **12**, 4923 (2000).
- [Fano 1961] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [Giaever 1960] I. Giaever, Phys. Rev. Lett **5**, 464 (1960).
- [Goering 1996] E. Goering, Photoemissionsuntersuchungen an definierten Einkristalloberflächen von V_2O_3 und VO_2 , Dissertation, Universität Augsburg (1996).
- [Goering 1997a] E. Goering, M. Schramme, O. Müller, R. Barth, H. Paulin, M. Klemm, M. L. denBoer und S. Horn, Phys. Rev. B **55**, 4225 (1997).
- [Goering 1997b] E. Goering, M. Schramme, O. Müller, H. Paulin, M. Klemm, M. L. denBoer und S. Horn, Physica B **230-232**, 996 (1997).
- [Goodenough 1971] J. B. Goodenough, Progr. Solid State Chem. **5**, 145 (1971).
- [Hamers 1986] R. J. Hamers, R. M. Tromp und J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- [Hanss 2002] J. Hanss, persönliche Mitteilungen.
- [Henrich 1994] V. E. Henrich und P. A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press (1994).
- [Hertz 1887] H. Hertz, Ann. Phys. **33**, 983 (1887).
- [Hoffmann 2004] S. V. Hoffmann, Ch. Søndergaard, Ch. Schultz, Z. Li und Ph. Hofmann, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A **523**, 441 (2004).
- [Horny 1997] R. Horny, Die elektronische Struktur von MoO_2 - eine LDA-Rechnung im Vergleich mit UPS-, XANES- und Transportmessungen, Diplomarbeit, Universität Augsburg (1997).
- [Hüfner 1995] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Springer Verlag (1995).

- [Jézéquel 1990] G. Jézéquel und I. Pollini, Phys. Rev. B **41**, 1327 (1990).
- [Kipp 1999] L. Kipp, K. Roßnagel, C. Solterbeck, T. Strasser, W. Schattke und M. Skibowski, Phys. Rev. Lett. **83**, 5551 (1999).
- [Klimm 1997] S. Klimm, Magnetotransportmessungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur von V_2O_3 und MoO_2 , Dissertation, Universität Augsburg (1997).
- [Kündel 2004] J. Kündel, Untersuchung der Fermiflächen von MoO_2 mittels de Haas-van Alphen-Messungen, Diplomarbeit, Universität Augsburg (2004).
- [Luttinger 1960] J. M. Luttinger, Phys. Rev. **119**, 1153 (1960).
- [Massalski 1990] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams/3, ASM International (1990).
- [Messiah 1991] A. Messiah, Quantenmechanik Band 1, Walter de Gruyter (1991).
- [Müller 1996] O. Müller, Metall-Isolator Übergang von VO_2 : Neue Ergebnisse aufgrund der Nahkanten-Röntgen-Absorptions-Spektroskopie, Dissertation, Universität Augsburg (1996).
- [NBS 81] Nat. Bur. Stand. (U.S.), Monogr. **25**, 18 (1981).
- [Noguera 2000] C. Noguera, J. Phys.: Condens. Mat. **12**, R367 (2000).
- [Paulin 1996] H. Paulin, Züchtung von Vanadiumoxideinkristallen und homologen einkristallinen Verbindungen mittels chemischem Transport, Diplomarbeit, Universität Augsburg (1996).
- [Preisinger 2002] M. Preisinger, Atomare Abbildung und Spektroskopie der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche: Oberflächen- vs. Volumeneffekte, Diplomarbeit, Universität Augsburg (2002).
- [Preisinger 2004] M. Preisinger, J. Moosburger-Will, M. Klemm, S. Klimm und S. Horn, Phys. Rev. B **69**, 075423 (2004).
- [Santra 2002] A. K. Santra, B. K. Min und D. W. Goodman, Surf. Sci. **513**, L441 (2002).
- [Schramme 2000] M. Schramme, Untersuchungen zur Spektralfunktion von VO_2 und V_2O_3 mittels linear dichroischer Photoemission, Dissertation, Universität Augsburg (2000).
- [Schwabl 1990] F. Schwabl, Quantenmechanik, Springer-Verlag (1990).

- [Schwingenschlögl 2004] U. Schwingenschlögl und V. Eyert, persönliche Mitteilungen.
- [Straub 1997] Th. Straub, R. Claessen, P. Steiner, S. Hüfner, V. Eyert, K. Friemelt und E. Bucher, Phys. Rev. B **55**, 13473 (1997).
- [Strocov 1996] V. N. Strocov, H. I. Starnberg und P. O. Nilsson, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7539 (1996).
- [Strocov 1997] V. N. Strocov, H. I. Starnberg und P. O. Nilsson, Phys. Rev. B **56**, 1717 (1997).
- [Strocov 1999] V. N. Strocov, H. I. Starnberg und P.O. Nilsson, Appl. Surf. Sci. **142**, 311 (1999).
- [Strocov 2004] V. N. Strocov, persönliche Mitteilungen.
- [Tasker 1979] P. W. Tasker, J. Phys. C: Sol. State Phys. **12**, 4977 (1979).
- [van der Laan 1981] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- [Werfel 1983] F. Werfel und E. Minni, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 6091 (1983).
- [Yeh 1985] J. J. Yeh und I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 (1985).
- [Zangwill 1988] A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press (1988).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. S. Horn bedanken, der mir die Promotion an seinem Lehrstuhl ermöglichte. Er hat mir viel Freiraum bei der wissenschaftlichen Bearbeitung des Themas gelassen, zeigte aber dennoch stetes Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit. Unsere zahlreichen Diskussionen und seine ausführlichen Erklärungen haben mein Wissen stark erweitert und wichtige Impulse für diese Dissertation geliefert.

Herrn Priv.-Doz. Dr. V. Eyert danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens. Für die theoretischen Aspekte meiner Arbeit war er ein wichtiger Diskussionspartner, der immer ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hatte. Er hat einen großen Teil der in der Arbeit diskutierten LDA-Rechnungen durchgeführt und mir zur Verfügung gestellt, wofür ich mich herzlich bedanken möchte.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Philip Hofmann. Er hat mir die Messungen am Synchrotron ASTRID in Aarhus ermöglicht und mich während der Strahlzeiten mit enormem Engagement unterstützt. Aus den angeregten Diskussionen mit ihm, während der Strahlzeiten und später aus der Ferne, haben ich eine Menge gelernt.

Bei meinem Kollegen Dr. Peter Pfalzer möchte ich mich ganz herzlich für die enge und sehr konstruktive Zusammenarbeit bedanken. Die Diskussionen mit ihm waren mir oft eine große Hilfe. Von seiner Unterstützung auf Strahlzeiten, in unserem Labor und bei allen kleineren und größeren Problemen habe ich sehr profitiert. Die gemeinsame Arbeit hat viel Spaß gemacht.

In Zusammenarbeit mit Dr. Vladimir Strocov sind die VLEED-Messungen entstanden. Seine ausführlichen Erklärungen der experimentellen und theoretischen Grundlagen waren die Basis für das Gelingen der Untersuchungen. Bei ihm möchte ich mich sehr herzlich für die Zeit und Mühe bedanken, die er in dieses Projekt investiert hat.

Dem gesamten Lehrstuhl EP2 danke ich für die freundschaftliche und herzliche Atmosphäre sowie die unterhaltsamen Kaffeerunden.

Besonders zu betonen ist das tolle Klima innerhalb der Spektroskopiegruppe. Die Zusammenarbeit mit Marcus Preisinger und Michael Krispin im gemeinsamen Labor war immer sehr angenehm und produktiv.

Dr. Matthias Klemm und Danuta Trojak möchte ich für die Herstellung der Einkristalle danken.

Dank der hervorragenden Arbeit von Jutta Hampel musste ich mich nie um

Verwaltungsangelegenheiten kümmern. Ihr möchte ich für diese sehr wertvolle Unterstützung abseits der Physik herzlich danken.

Ein Dank geht auch an alle technischen Mitarbeiterinnen, insbesondere an Dorothea Smiatek, für die Unterstützung im Labor.

Nicht zuletzt soll auch meine liebe Kollegin und Freundin Susanne Denzer erwähnt werden. Ihre seelische und moralische Unterstützung in allen Lebenslagen hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Alexei Nateprov und Marcus Preisinger möchte ich mich für die Unterstützung während der gemeinsamen Strahlzeiten bedanken. Ein Dank geht auch an das gesamte Team des Synchrotrons ASTRID in Aarhus. Insbesondere seien Mikkel Bo Nielsen, Zheshen Li und Li Haiyang erwähnt, die mich bei der Durchführung der Messungen unterstützt haben.

Vielen Dank auch an Udo Schwingenschlögl, der einen Teil der LDA-Rechnungen durchgeführt hat. Die prompte Lieferung aller gewünschten Rechnungen haben mir die Arbeit sehr erleichtert.

Robert Horny danke ich dafür, dass er mir die von ihm durchgeführten LDA-Rechnungen zur Verfügung gestellt hat.

Bei Dr. Jan Hanss möchte ich mich für die Durchführung der Röntgendiffraktionsmessungen bedanken.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt der Universität Augsburg danke ich für ihre Zuverlässigkeit bei der Durchführung der oft auch kurzfristig anfallenden Aufträge.

Nicht unerheblichen Anteil am Gelingen meiner Arbeit hat das Team der studentischen Eltern-Kind-Initiative Frechdachs e.V., insbesondere Barbara Ries-Boltje und Anita Dorn. Bei ihnen möchte ich mich ganz herzlich für ihr großes Engagement bedanken.

Der größte Dank gilt meinem Mann Heiko und meinem Sohn Lukas. Ihre unendliche Geduld und ihre Unterstützung haben mir diese Dissertation erst möglich gemacht. Lieber Heiko, danke auch für's gründliche Korrekturlesen.

Lebenslauf

Name:	Judith Christine Moosburger-Will
Geburtsdatum:	04. Juli 1973
Geburtsort:	Würzburg
Familienstand:	verheiratet seit August 2001, ein Kind
Schulbildung:	
1980 bis 1984	Grundschule, Estenfeld
1984 bis 1993	Siebold-Gymnasium, Würzburg
Juli 1993	Abitur
Studium:	
WS 1993	Physikstudium an der Christian-Albrechts-Universität, Kiel
SS 1994 bis SS 1996	Physikstudium an der Julius-Maximilians-Universität, Würzburg
WS 1996 bis SS 1997	Physikstudium an der Universit Joseph Fourier, Grenoble, Frankreich
Juni 1997	Maîtrise de Physique
WS 1997 bis WS 1999	Physikstudium an der Julius-Maximilians-Universität, Würzburg
Sept. 1998 bis Sept. 1999	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV, Universität Würzburg mit dem Thema: „Untersuchungen zur magnetischen Kopplung von ferromagnetischen Übergangsmetalloxiden mittels Zirkulardichroismus“
Sept. 1999	Diplom
seit Dezember 1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg